

STOFFLICHE NUTZUNG VON BIOMASSE
MIT HILFE ÜBERKRITISCHER FLUIDE
- 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL UND MILCHSÄURE -

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt



zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte

Dissertation

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Markus Bicker
aus Frankfurt a. M./Höchst

Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. H. Vogel
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. M. Busch
	Prof. Dr. E. Dinjus
Tag der Einreichung:	07. April 2005
Tag der mündlichen Prüfung:	23. Mai 2005

Darmstadt 2005

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht bzw. auf Tagungen vorgestellt:

M. Bicker, J. Hirth, H. Vogel,

Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical acetone,
Green Chem. **2003**, 5(2), 280-284.

M. Bicker, L. Ott, H. Vogel,

Einsatz überkritischer Fluide (SCF) zur stofflichen Verwertung von Biomasse,
Chem. Ing. Tech. **2003**, 75(8), 1156.

M. Bicker, L. Ott, S. Endres, M. Sarlea, H. Vogel,

Stoffliche Verwertung von Biomasse in heißem Hochdruckwasser am Beispiel der
Umsetzung von Kohlenhydraten zu Milchsäure,
Chem. Ing. Tech. **2004**, 76(9), 1284-1285.

M. Bicker, L. Ott, D. Kaiser, H. Vogel,

Dehydration of D-Fructose to Hydroxymethylfurfural in Sub- and Supercritical Fluids,
J. Supercrit. Fluids **2005**, akzeptiert.

M. Bicker, S. Endres, L. Ott, H. Vogel,

Catalytical conversion of carbohydrates in subcritical water: A new chemical process
for lactic acid production,
J. Mol. Catal. A: Chem. **2005**, akzeptiert.

M. Bicker, L. Ott, M. Sarlea, H. Vogel,

Catalytical conversion of carbohydrates in subcritical water: Kinetic and model
discrimination analysis,
Ind. Eng. Chem. Res. **2005**, in Bearbeitung.

Green Solvents for Catalysis, 13.-16. Oktober **2002**, Bruchsal,
„Dehydration of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural in Sub- and Supercritical Acetone“.

Nachwachsende Rohstoffe für die Chemie, 8. Symposium, 26.-27. März **2003**,
Tübingen, „Dehydration of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural in Sub- and Supercritical Acetone“.

GVC / DECHEMA - Jahrestagungen, 16.-18. September **2003**, Mannheim,
„Einsatz überkritischer Fluide (SCF) zur stofflichen Verwertung von Biomasse“.

Green Solvents for Synthesis, 3.-6. Oktober **2004**, Bruchsal,
„Production of chemical building blocks from renewable resources: Conversion of carbohydrates in high temperature water to lactic acid“.

GVC / DECHEMA - Jahrestagungen, 12.-14. Oktober **2004**, Karlsruhe,
„Production of chemical building blocks from renewable resources: Conversion of carbohydrates in high temperature water to lactic acid“.

Green-Tech 2005, 4th International Conference and Trade Show on Sustainable and Renewable Raw Materials with 9th Symposium on Renewable Resources, 2.-3. Februar **2005**, Potsdam,
„Production of chemical building blocks from renewable resources: Conversion of carbohydrates in high temperature water to lactic acid“.

DECHEMA / ConNeCat-Partnering-Event, Katalytische Verfahren zur Nutzung nachwachsender Rohstoffe, 25. Januar **2005**, Frankfurt a. M.,
„Stoffliche Nutzung von Biomasse durch katalytische Reaktionen in überkritischen Fluiden“.

Für Karin

Danksagung

Diese Arbeit wurde am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel in der Zeit vom 01. März 2002 bis 07. April 2005 durchgeführt.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel, der mir die Anfertigung meiner Dissertation in seinem Arbeitskreis ermöglichte und mir durch seine freundliche und kompetente Betreuung stets zur Seite stand.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Ing. Lothar Ott, der mir während der gesamten Dauer meiner Dissertation äußerst hilfsbereit, diskussionsbereit und kompetent zur Seite stand, mir sehr hilfreiche Hinweise und Ratschläge gab und diese Arbeit zur Korrektur las sowie Frau Dipl.-Ing. Simone Hain, die zu der wunderbaren Atmosphäre im Büro einen wesentlichen Beitrag lieferte.

Des Weiteren danke ich allen Hauptvertiefungspraktikanten und Diplomanden, die zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen. Namentlich möchte ich an dieser Stelle Frau Silvia Endres und Herrn Michael Sarlea nennen.

Ferner möchte ich mich bei den Mitarbeitern der Werkstätten der TUD bedanken, die meine Aufträge zügig und zu meiner vollsten Zufriedenheit bearbeiteten.

Abschließend gilt mein herzlichster Dank meinen Eltern, meinem Bruder und Karin.

Ich liebe euch alle sehr.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
2	LITERATURÜBERSICHT	5
2.1	Überkritische Fluide	5
2.1.1	Allgemeines	5
2.1.2	Überkritisches Wasser als Reaktionsmedium	16
2.2	Nutzungspotenzial der Biomasse	18
2.3	Energetische Nutzung der Biomasse	21
2.3.1	Biomassepyrolyse und Biosyngasherstellung	23
2.3.2	Umsetzung von Biomasse in überkritischem Wasser	25
2.4	Stoffliche Nutzung der Biomasse	26
2.4.1	Das Konzept der Bioraffinerie	26
2.4.2	Wertschöpfungskette der Kohlenhydrate	28
2.4.3	Umsetzung von Kohlenhydraten in SCW	30
2.5	5-Hydroxymethylfurfural	30
2.5.1	Struktur und Eigenschaften von HMF	31
2.5.2	Anwendungsmöglichkeiten für HMF	31
2.5.3	Verfügbare Rohstoffressourcen zur HMF-Synthese	34
2.5.4	Verfahren der HMF-Synthese, Stand der Forschung	35
2.5.5	Reaktionsnetzwerk und Mechanismen der Fructosedehydratisierung	37
2.5.6	Mechanismus der Palatinosedehydratisierung	41
2.6	Milchsäure	43
2.6.1	Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten der Milchsäure	43
2.6.2	Herstellung der Milchsäure	44
2.6.3	Mechanismus des basenkatalysierten Glucoseabbaus	46
2.6.4	Umsetzung von Milchsäure in SCW	47

3	EXPERIMENTELLER TEIL	48
3.1	Dichtemessung und Bestimmung der Phasengleichgewichte	48
3.2	Die Strömungsrohrapparaturen	49
3.3	Durchführung der Dehydratisierungsversuche	52
3.4	Durchführung der Analysen	53
3.5	Auswertung der Analysenergebnisse	55
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	57
4.1	Herstellung von 5-Hydroxymethylfurfural	57
4.1.1	Aceton als Reaktionsmedium	57
4.1.1.1	Lösungsmittleigenschaften	57
4.1.1.2	Dehydratisierung von Fructose	63
4.1.1.3	Dehydratisierung von Glucose, Saccharose und Inulin	72
4.1.1.4	Dehydratisierung von Palatinose	73
4.1.1.5	Nebenreaktion des Lösungsmittels	74
4.1.1.6	Verfahrensvorschlag und Herstellkostenrechnung	75
4.1.2	Methanol als Reaktionsmedium	78
4.1.2.1	Lösungsmittleigenschaften	78
4.1.2.2	Dehydratisierung von Fructose	79
4.1.3	Essigsäure als Reaktionsmedium	89
4.1.3.1	Lösungsmittleigenschaften	89
4.1.3.2	Dehydratisierung von Fructose	89
4.1.4	Vergleich der Resultate	90
4.2	Herstellung von Milchsäure	93
4.2.1	Umsetzung von Fructose in heißem Hochdruckwasser	93
4.2.2	Umsetzung von Glucose in heißem Hochdruckwasser	104
4.2.3	Umsetzung alternativer Kohlenhydrate in heißem Hochdruckwasser	107
4.2.4	Reaktionsnetzwerk / Reaktionsmechanismus	111

5	MODELLIERUNG / SIMULATION	115
5.1	Grundlagen	115
5.1.1	Reaktionskinetik	115
5.1.2	Reaktionstechnik (Reaktortypen)	122
5.2	Strömungscharakteristik des verwendeten Rohrreaktors	130
5.2.1	Experimentelle Bestimmung des Verweilzeitverhaltens	131
5.2.2	Simulation einer Stoß- bzw. Verdrängungsmarkierung	134
5.3	Modellierung des Reaktionsnetzwerks	138
5.3.1	Weitere Messungen und experimentelle Beobachtungen	138
5.3.2	Kinetiksoftware „Dynafit“	140
5.3.3	Modelldiskriminierung der Reaktion Dihydroxyaceton zu Milchsäure	141
5.3.4	Modelldiskriminierung der Reaktion Fructose zu Milchsäure	147
5.3.5	Modelldiskriminierung der Reaktion Glucose zu Milchsäure	151
5.4	Fehlerbetrachtung	155
6	ZUSAMMENFASSUNG	159
7	LITERATURVERZEICHNIS	164
8	ANHANG	173
8.1	Messdaten und weitere Auswertungen zu Kap. 3	179
8.2	Messdaten und weitere Auswertungen zu Kap. 4.1	184
8.3	Messdaten und weitere Auswertungen zu Kap. 4.2	202
8.4	Messdaten und weitere Auswertungen zu Kap. 5	238
8.2	Herleitung der mathematischen Ausdrücke der Integralen Selektivität	246

Abkürzungsverzeichnis

Folgende Abkürzungen werden im Text sowie in den Tabellen und Abbildungen verwendet:

lateinisches Alphabet

A	präexponentieller Faktor / s^{-1} (im Fall $n = 1$)
a	spez. Austauschfläche / $m^2 m^{-3}$
$A^C(i)$	Kohlenstoff-(C)-Ausbeute bezüglich Komponente i / %
AMF	Acetoxymethylfurfural
APG	Alkylpolyglycoside
Bo	Bodensteinzahl / -
$c(i)$	Konzentration der Komponente i / $mol L^{-1}$
c_{kor}	(dichte-) korrigierte Konzentration
CSTRC	kontinuierliche Rührkesselskaskade (continuous stirred tank reactor cascade)
D	Diffusionskoeffizient / $m^2 s^{-1}$
DA	Dihydroxyaceton
D_{ax}	Dispersionskoeffizient / $m^2 s^{-1}$
d_i	Rohrinnendurchmesser / mm
DMSO	Dimethylsulfoxid
dp	Polymerisationsgrad (degree of polymerisation)
E_a	Aktivierungsenergie / $kJ mol^{-1}$
EUR	estimated ultimate recovery
\bar{F}	Volumenkraft (z.B. Gravitation) / $N m^{-3}$
FDA	Furandicarbonsäure (furan dicarboxylic acid)
FQS	Fehlerquadratsumme
FRC	Fructose
GC	Gaschromatographie
GLC	Glucose
GLY	Glycerinaldehyd
GMF	5-(α -D-glucosyl-oxymethyl)-furfural
HMF	5-Hydroxymethylfurfural

HPLC	Hochleistungs-Flüssigchromatographie
HK	Herstellkosten / €
\vec{I}	Einheitstensor
jato	Jahrestonnen (Produktion)
k	Geschwindigkeitskonstante / (s^{-1} im Fall $n = 1$)
L	Reaktorlänge / m
$m(i)$	Masse an Komponente i / kg
\dot{m}	Massenstrom / $kg\ s^{-1}$
$M(i)$	Molmasse der Komponente i / $g\ mol^{-1}$
MMF	Methoxymethylfurfural
MS	Milchsäure
n	Reaktionsordnung / -
$n(i)$	Stoffmenge an Komponente i / mol
N^C_i	Anzahl der Kohlenstoffatome pro Formeleinheit der Komponente i
p	Druck / MPa oder Impuls / $kg\ m\ s^{-1}$
p_c	kritischer Druck / MPa
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PEF	Poly(ethylenfuranat)
PET	Poly(ethylenterephthalat)
PFR	idealer Strömungsrohrreaktor (plug flow reactor)
PLA	Polymilchsäure (poly lactic acid)
ppm	parts per million / 10^{-6}
PYR	Pyruvaldehyd (bzw. Methylglyoxal)
R	Gaskonstante / $8,314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$
Re	Reynoldszahl / -
$r_{V,i}$	volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit bzgl. Komponente i / $mol\ L^{-1}\ s^{-1}$
$S(i)$	integrale Selektivität bezüglich Komponente i / %
$S^C(i)$	Kohlenstoff-(C)-Selektivität bezüglich Komponente i / %
scCO ₂	überkritisches Kohlendioxid
SCF	supercritical Fluid
SCW	supercritical Water
SCWO	supercritical water oxidation
STP	Standardbedingungen (standard temperature and pressure, 25 °C und 0,1 MPa)
t	Zeit / s

T	Temperatur / °C oder K
T_c	kritische Temperatur / °C
toe	tons of oil equivalent
TOF	Turnoverfrequency / s ⁻¹
TON	Turnovernumber / -
TRC	Wieder gefundener Kohlenstoff (total recovered carbon) / %
$U(i)$	Umsatzgrad des Eduktes i / %
u_x	Strömungsgeschwindigkeit in x-Richtung / m s ⁻¹
V_M	Volumen der Mischung / mL
\dot{V}	Volumenstrom / cm ³ s ⁻¹
V_R	Reaktorvolumen / cm ³
vs.	versus
V_{virtuell}	virtuelles Volumen der Sichtzelle / mL
$w(t)_{\text{norm.}}$	normierte Verweilzeitverteilung / -
x	Ortskoordinate / m

griechisches Alphabet

∇	Nabla-Operator
η	dynamische Viskosität / kg s ⁻¹ m ⁻¹ bzw. Pa s
μ	Dipolmoment / Debye
ρ	spezifische Dichte / g cm ⁻³
ρ_c	kritische Dichte / g cm ⁻³
ϵ_r	relative Dielektrizitätskonstante / -
τ	hydrodynamische Verweilzeit / s
τ_{mittel}	mittlere Verweilzeit / s
Θ	$t \tau^{-1}$ / -
λ	Luftüberschusszahl / -
ν_F	kinematische Viskosität / m ² s ⁻¹
ν_i	stöchiometrische Koeffizienten / -

1 Einleitung

Die Weltbevölkerung wird in den nächsten Jahrzehnten dramatisch wachsen; von derzeit 6,4 Mrd. auf 9 Mrd. Menschen im Jahr 2050^[1] (s. Abb. 1-1). Diesem Szenario - und den Aufgaben, die sich daraus ergeben - müssen wir uns schon heute stellen. Korreliert mit der zunehmenden Zahl von Menschen steigt der Bedarf an Energie und Gütern. Für ihre Produktion sind Rohstoffe, welche wir der Natur entnehmen, nötig. Derzeit dominieren fossile Rohstoffe, welche im Jahr 2000 81 % zum Weltprimärenergieverbrauch beitrugen. Dieser soll sich nach Angaben der Europäischen Kommission bis 2030 nahezu verdoppeln, mit einem Anteil von 87 % fossiler Energieträger^[2] (s. Tab. 1-1). Gleichzeitig steigt der Anteil des Weltprimärenergieverbrauchs in den Entwicklungsländern von 40 (2000) auf 55 % (2030).

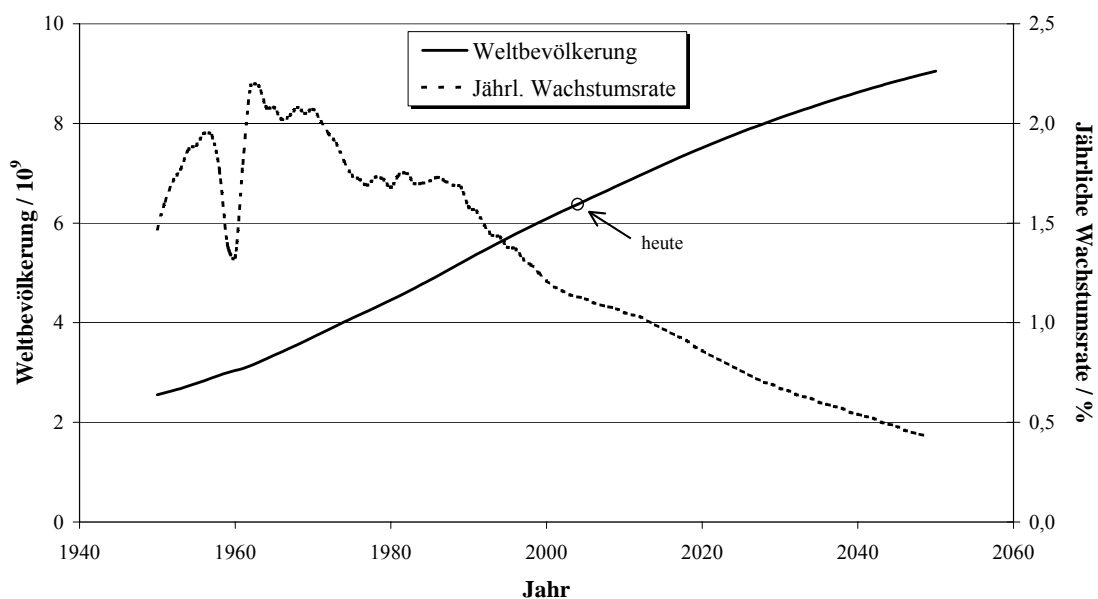


Abb. 1-1: Statistische Daten von 2004 zur Weltbevölkerung und jährlichen Wachstumsrate^[1].

Tab. 1-1: Statistische Daten der europäischen Kommission 2003; Weltprimärenergieverbrauch 2000 und 2030, aufgeteilt in verschiedene Energieträger^[2].

Weltprimärenergieverbrauch / Mtoe	Jahr 2000 9953	Jahr 2030 17213
Kohle	2389 (24,0 %)	4757 (27,6 %)
Öl	3517 (35,3 %)	5878 (34,1 %)
Gas	2129 (21,4 %)	4340 (25,2 %)
Kernkraft	663 (6,7 %)	872 (5,1 %)
Wasser, Geothermale Energie	238 (2,4 %)	392 (2,3 %)
Biomasse	1002 (10,1 %)	900 (5,2 %)
Wind, Photovoltaik	15 (0,2 %)	73 (0,4 %)

toe = tons of oil equivalent = 42 GJ = 7,3 barrel Rohöl = ca. 1200 Nm³ Erdgas.

Der Einsatz dieser Energieträger ist mit einem enormen CO₂-Ausstoß verbunden. Im Jahre 2000 wurden 23,8 Mrd. t CO₂ in die Atmosphäre abgegeben. Dieser Wert soll sich 2030 auf 44,5 Mrd. t CO₂ erhöhen^[2]. Große Umweltschäden, als Folgen des enormen Ausstoßes dieses Treibhausgases, sind zu erwarten. Zudem sind die Vorräte von Erdöl, Erdgas und Kohle begrenzt.

Die maximalen Vorkommen (estimated ultimate recovery, EUR) günstigen (conventional) Erdöls wurden 1997 mit 310 bis 325 Gt^[3] (davon 111 Gt gefördert, 138 bis 146 Gt in sichergestellten, der Rest in vermuteten Vorkommen) angegeben. Die Erdölproduktion lag 2000 bei 3,5 Gt und soll bis 2030 auf 5,9 Gt a⁻¹ steigen^[2]. Basierend auf diesen Daten soll die maximale Erdölförderung (production peak) etwa 2012 erreicht werden, die Hälfte des EUR werden wenige Jahre danach erschöpft sein (depletion mid-point), ab diesem Zeitpunkt wird die Erdölproduktion stetig fallen. Die gesicherten Vorräte an Erdgas werden 1998 mit 152·10¹² Nm³, die Produktion mit 2,3·10¹² Nm³ (1996) angegeben^[4] (2030: 4,3·10¹² Nm³ ^[2]). Dabei ergibt sich aus den Daten von 1996 eine statistische Reichweite von 66 Jahren. Die bekannten Kohlevorräte betragen 1999 1087,2 Mrd. t bei einem jährlichem Verbrauch von 5,0135 Mrd. t (1998) und erreichen demnach eine statistische Reichweite von 215 Jahren^[5].

In diesem Zusammenhang soll der 3. Grundsatz der Weltkonferenz für Umwelt und Entwicklung in Rio de Janeiro (Rio-Deklaration) von 1992 zitiert werden: *„Das Recht auf Entwicklung muss so erfüllt werden, dass den Entwicklungs- und Umweltbedürfnissen heutiger und künftiger Generationen in gerechter Weise entsprochen wird.“*^[6] bzw. aus dem Brundtland-Bericht 1987: *„einer Entwicklung, die den Bedürfnissen der heutigen Generation entspricht, ohne die Möglichkeit künftiger Generationen zu gefährden.“*^[7]

Die Grundsätze der Konferenz von Rio sind in der Agenda 21, einem Arbeitsprogramm für das 21. Jahrhundert, welches von mehr als 170 Staaten verabschiedet wurde, konkretisiert^[8]. Dabei *„werden die dringlichsten Fragen von heute angesprochen, während gleichzeitig versucht wird, die Welt auf die Herausforderungen des nächsten Jahrhunderts vorzubereiten.“* (Agenda 21, Kap. 1.3) Der Beitrag der Wissenschaft wird folgendermaßen verstanden: *„Die Wissenschaft muss sich permanent mit Möglichkeiten einer schonenderen Ressourcennutzung befassen [...] Die Wissenschaft wird somit zunehmend als wesentliches Element der Suche nach gangbaren Wegen hin zu einer nachhaltigen Entwicklung verstanden.“* (Agenda 21, Kap. 35.2)

Die ökonomische Nutzung von Biomasse als alternative, regenerative Ressource für die Produktion von Energie und Gütern stellt langfristig gesehen den einzig gangbaren Weg dar. Biomasse wird von der Natur in einer riesigen Menge von 200 Mrd. Tonnen pro Jahr produziert. Sie lässt sich energetisch, aber auch chemisch verwerten und ist unter dem Aspekt der Treibhausgasemissionen CO₂-neutral.

Perspektiven für den Einsatz dieses „grünen“ Rohstoffs sind beispielsweise in der „Roadmap for Biomass Technologies in the United States“^[9] dargestellt. So sollen z. B. biobasierte Kraftstoffe für den Transport traditionelle Kraftstoffe sukzessive substituieren: von einem Wert von 0,5 % (2001), 4 % (2010), 10 % (2020) bis zu 20 % (2030). Gleichzeitig soll der Anteil der Chemikalienproduktion aus Biomasse von 5 % (2001) auf 12 % (2010), 18 % (2020) bzw. 25 % (2030) steigen.

Die Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) hat auf Initiative ihrer Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie ein Positionspapier zur Agenda 21 entworfen und den Regierungen der am Weltgipfel für nachhaltige Entwicklung in Johannesburg (August 2002) teilnehmenden Staaten vorgelegt^[10]. Ein Kapitel beschäftigt sich mit der *„ressourcenschonenden Produktion von Basischemikalien“*, da diese *„aufgrund der großen produzierten Mengen und der darauf aufbauenden Produktlinien für eine nachhaltige Entwicklung von besonderer Bedeutung“* sind. *„Dies macht die Entwicklung neuer Prozesse für diese Basischemikalien oder gegebenenfalls ihre Substitution durch neue Basischemikalien, die ressourcenschonend und umweltverträglich produziert werden können, erforderlich. Dazu sind insbesondere auch neue Prozesse auf der Basis von nachwachsenden Rohstoffen von Bedeutung.“*

Die stoffliche Verwertung von Biomasse im Hinblick auf die Produktion von eben solchen Basischemikalien ist Thema dieser Arbeit. Dazu ist im Speziellen die Anwendung überkritischer Fluide als Reaktionsmedium für diese Umsetzung untersucht worden. Kohlenhydrate, welche den größten Teil der jährlich produzierten Biomasse ausmachen, dienen als Ausgangsmaterialien für stoffliche Transformationen in überkritischem Wasser, aber auch in alternativen überkritischen organischen Medien.

2 Literaturübersicht

Zu Beginn dieser Übersicht wird die Anwendung überkritischer Fluide als Reaktionsmedium vorgestellt. Es folgt ein Überblick über das Nutzungspotenzial von Biomasse sowie deren Möglichkeiten der energetischen und stofflichen Nutzung. Der Anwendung von überkritischen Fluiden als spezielle Methode der Reaktionsführung wird dabei besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Zielprodukte einer stofflichen Nutzung von Biomasse sind u. a. 5-Hydroxymethylfurfural und Milchsäure, auf die in weiteren Kapiteln näher eingegangen wird.

2.1 Überkritische Fluide

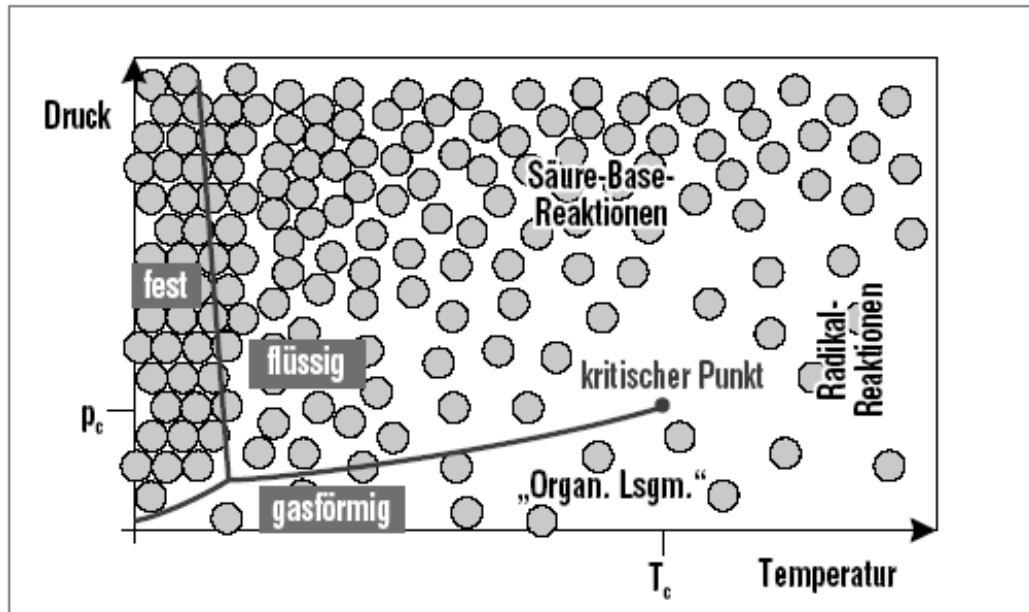
2.1.1 Allgemeines

Ob sich ein Fluid im gasförmigen oder flüssigen Zustand befindet, hängt von der kinetischen Energie der Teilchen (Temperatur) und der intermolekularen Wechselwirkungsenergie ab. Ist die Energie der intermolekularen Wechselwirkungen größer als die kinetische Energie der Moleküle, liegt eine Flüssigkeit vor. Dominiert die kinetische Energie gegenüber den intermolekularen Kräften, liegt ein Gas vor.

Oberhalb einer für jede Substanz spezifischen Temperatur, der kritischen Temperatur T_c , ist immer letzteres der Fall. Die Substanz wird zum nichtkondensierbaren Fluid, unabhängig davon wie klein die intermolekularen Abstände und wie hoch der Druck wird.

Der Zustand einer Substanz, die sich oberhalb ihrer kritischen Temperatur T_c und ihres kritischen Drucks p_c befindet, wird als überkritisches Fluid, kurz SCF (supercritical fluid), bezeichnet.

Abb. 2.1.1-1 zeigt beispielhaft für ein überkritisches Fluid das pT -Diagramm von Wasser, mit Tripelpunkt (0,01 °C; 611 Pa), kritischem Punkt (374 °C; 22,1 MPa), Solidus- und Liquiduskurve sowie den Phasenbezeichnungen in den jeweiligen Druck- und Temperaturbereichen.

Abb. 2.1.1-1: Phasendiagramm von Wasser^[11].

Der überkritische Zustand zeichnet sich dadurch aus, dass die Lösungsmittelmoleküle aufgrund ihrer hohen thermischen Energie sehr schnell ihre Plätze wechseln, dabei aber dennoch eine äußere Ordnung beibehalten, deren Abhängigkeit von Druck und Temperatur Änderungen der physikalischen Eigenschaften bewirkt. Die für chemische Reaktionen wichtigen physikalischen Eigenschaften sind Dichte, Viskosität, Diffusionskoeffizient, thermische Leitfähigkeit sowie verschiedene Lösungsmiteleigenschaften wie Dielektrizitätskonstante, Ionenprodukt und Wasserstoffbrückenbildung. Wie Abb. 2.1.1-2 zeigt, decken die Werte dieser Eigenschaften einen weiten Bereich ab.

	normal	unterkritisch	überkritisch
$T / ^\circ\text{C}$	20	100	374
p / MPa	0.1	0.1	22.1
ϵ_r	78	30	2
pK_w	14	12	20

Abb. 2.1.1-2: Variationsbreite ausgewählter Stoffeigenschaften von Wasser in Abhängigkeit von Druck und Temperatur^[12,13].

Gemäß der Gibbsschen Phasenregel erhöht sich in Mehrkomponentensystemen die Zahl der Freiheitsgrade für jede weitere Komponente um eins. In einem Zweikomponentensystem erhält man anstelle eines kritischen Punktes nun eine kritische Kurve. Im einfachsten Falle verbindet diese Kurve die kritischen Punkte der binären Mischung bei variabler Zusammensetzung. Abb. 2.1.1-3 gibt ein solches Phasendiagramm wieder. Im gezeigten Diagramm hat der Zweiphasenbereich etwa die Form eines Flugzeugflügels. Oberhalb des "Flügels" liegt der homogene Flüssigkeitsbereich, unterhalb der homogene Gasbereich. Die kritischen Punkte der reinen Komponenten sind mit C_α und C_β gekennzeichnet, die Dampfdrücke der reinen Komponenten mit A_α und A_β .

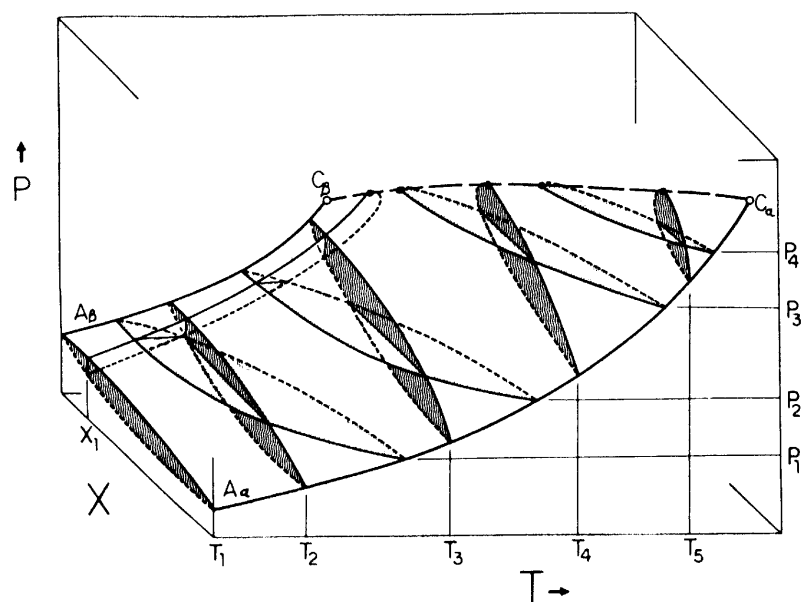


Abb. 2.1.1-3: Phasendiagramm eines Zweikomponentensystemes^[14].

Liegt in einem Zweikomponentensystem die gelöste Substanz in relativ geringen Konzentrationen vor, so wird das binäre Phasenverhalten durch das Phasendiagramm des reinen Lösungsmittels dominiert^[15]. Im Folgenden soll die Bedeutung der Variierbarkeit der physikalischen Eigenschaften in Bezug auf Reaktionsgeschwindigkeit und Löslichkeit kurz qualitativ erläutert werden.

Reaktionsgeschwindigkeit

Technisch relevante Reaktionen verlaufen oft nach einem komplexen Reaktionsnetzwerk aus Folge- und Parallelreaktionen. Die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit wird dabei durch den langsamsten Teilschritt bestimmt, welcher entweder diffusions- oder kinetisch kontrolliert sein kann. Diffusionskontrollierte Reaktionen laufen in überkritischen Medien schneller ab, da der Diffusionskoeffizient höher und die Dichte niedriger als in Flüssigkeiten ist. Dieser Effekt führt dazu, dass Prozesse in kleineren Reaktoren, also mit höherer Raum-Zeit-Ausbeute, realisiert werden können.

Da der Diffusionskoeffizient in überkritischen Fluiden mit steigendem Druck fällt, kann eine zuvor kinetisch kontrollierte Reaktion durch Erhöhung des Drucks diffusionskontrolliert werden. In Reaktionsnetzwerken, in denen nur einige Schritte diffusionskontrolliert sind, können demnach die Selektivitäten durch Einstellen des Diffusionskoeffizienten gesteuert werden. Abb. 2.1.1-4 und Abb. 2.1.1-5 zeigen die Abhängigkeit der Dichte und des Selbstdiffusionskoeffizienten von Wasser in Abhängigkeit von T und p .

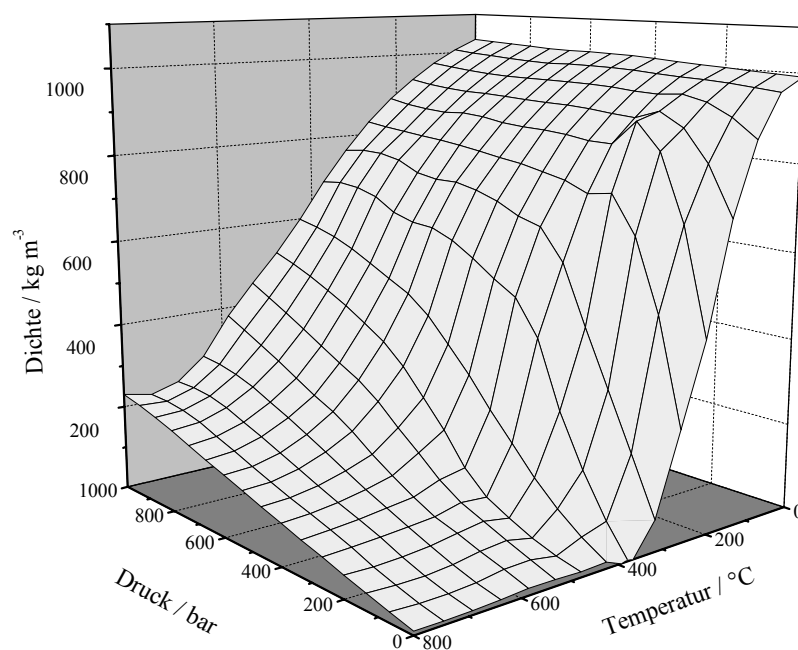


Abb. 2.1.1-4: Druck- und Temperaturabhängigkeit der Dichte ρ von Wasser^[16].

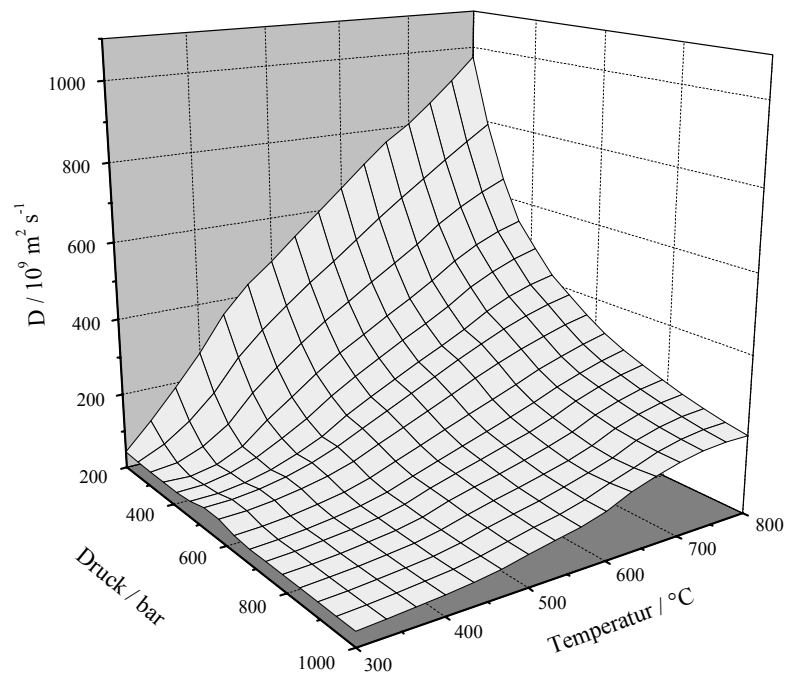
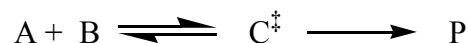


Abb. 2.1.1-5: Druck- und Temperaturabhängigkeit des Selbstdiffusionskoeffizienten D von Wasser^[17].

Mit überkritische Fluiden als Lösungsmittel lässt sich zudem Einfluss auf die Aktivierungsenergie der Reaktion, und somit auch auf deren Geschwindigkeit nehmen. Dies ist insbesondere bei kinetisch kontrollierten Reaktionen der Fall.

Betrachtet man die Reaktion:



durchlaufen die Reaktanten ein Potenzialmaximum, das einem aktivierten Komplex C^{\ddagger} entspricht. Die Theorie des Übergangszustands geht davon aus, dass der aktivierte Komplex in einem schnellen, vorgelagerten Gleichgewicht gebildet wird und dann nach einer Reaktion 1. Ordnung in das Produkt P übergeht^[18]. Der Unterschied in der potenziellen Energie der Edukte und des Übergangszustands ist die Aktivierungsenergie. Das Lösungsmittel beeinflusst die potenziellen Energien von Reaktanten und Übergangszustand und somit auch die Aktivierungsenergie.

Nachstehende Abb. 2.1.1-6 zeigt den Einfluss des Lösungsmittelwechsels auf eine Reaktion auf. Dabei bedeuten G_I^R die Gibbsenergie der Reaktanten im Lösungsmittel I und G_{II}^R die Gibbsenergie der Reaktanten im Lösungsmittel II.

Der Unterschied in der Gibbsenergie der **Reaktanten** in den beiden Lösungsmitteln ($G_I^R - G_{II}^R$) wird als $\Delta G_{I \rightarrow II}^R$ bezeichnet. Dasselbe gilt für die Gibbsenergie des **aktivierten Komplexes** und man erhält $\Delta G_{I \rightarrow II}^\# = (G_I^\# - G_{II}^\#)$.

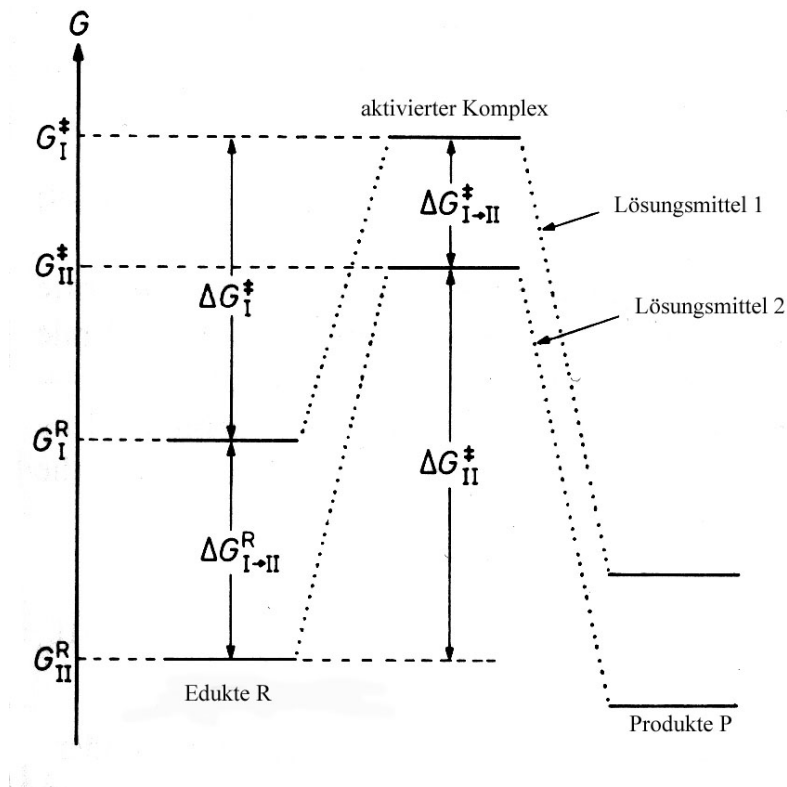


Abb. 2.1.1-6: Eindimensionales Gibbsenergie-Diagramm für eine chemische Reaktion in zwei verschiedenen Lösungsmitteln^[19].

Man kann nun erkennen, dass für die Änderung der Gibbsenergie der **Aktivierung** für die Reaktion folgende Gl. 2.1.1-1 gelten muss:

$$\Delta \Delta G^\# = \Delta G_I^\# - \Delta G_{II}^\# = (G_I^\# - G_I^R) - (G_{II}^\# - G_{II}^R) \quad (2.1.1-1)$$

was vereinfacht werden kann zu:

$$\Delta \Delta G^\# = \Delta G_{I \rightarrow II}^\# - \Delta G_{I \rightarrow II}^R \quad (2.1.1-2)$$

Quantitativ ist dieser Effekt durch Gl. 2.1.1-3 gegeben:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{1}{RT} (\Delta G_{A, \text{Solv}} + \Delta G_{B, \text{Solv}} - \Delta G_{(AB)^\#, \text{Solv}}) \quad (2.1.1-3)$$

Einfluss nimmt hierbei vor allem die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, die sich am kritischen Punkt mit Druck und Temperatur stark ändert (siehe Abb. 2.1.1-7) und zu einer Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit führt.

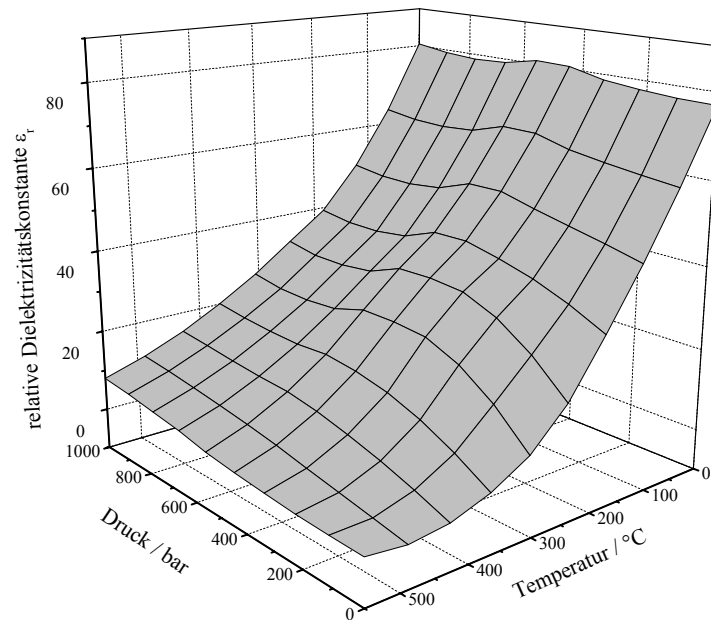


Abb. 2.1.1-7: Druck- und Temperaturabhängigkeit der relativen Dielektrizitätskonstante ϵ_r von Wasser ^[16].

Löslichkeit

Das Lösungsvermögen eines Fluides ist unter anderem abhängig von seiner Dichte. Je dichter das Fluid, desto höher sein Lösungsvermögen. Außerdem gilt, dass polare Lösungsmittel (hohe Dielektrizitätskonstante) polare Substanzen, unpolare Lösungsmittel (niedrige Dielektrizitätskonstante) unpolare Substanzen lösen. Wasser als unter Normalbedingungen stark polares Lösungsmittel löst demnach polare Substanzen, wie z. B. Salze sehr gut. Wie bereits gezeigt, ändern sich die oben genannten Eigenschaften mit den Parametern Druck und Temperatur sehr stark. Untersuchungen zu Löslichkeiten von Natriumsulfat und Natriumcarbonat in nah- und überkritischem Wasser ^[20] zeigen, dass bis Temperaturen von ca. 370 °C hohe Löslichkeiten über 1 % (g g^{-1}) (10.000 ppm) erreichbar sind. Mit fallender Dichte des Lösungsmittels über den kritischen Punkt hinweg sinkt die Löslichkeit über einige Zehnerpotenzen.

Bei hohen Fluidtemperaturen (600 °C) kann dennoch eine relativ hohe Salzlöslichkeit über Anwendung sehr hoher Drücke (bis 60 MPa) erreicht werden. Abb. 2.1.1-8 bis Abb. 2.1.1-11 zeigen die experimentellen Daten.

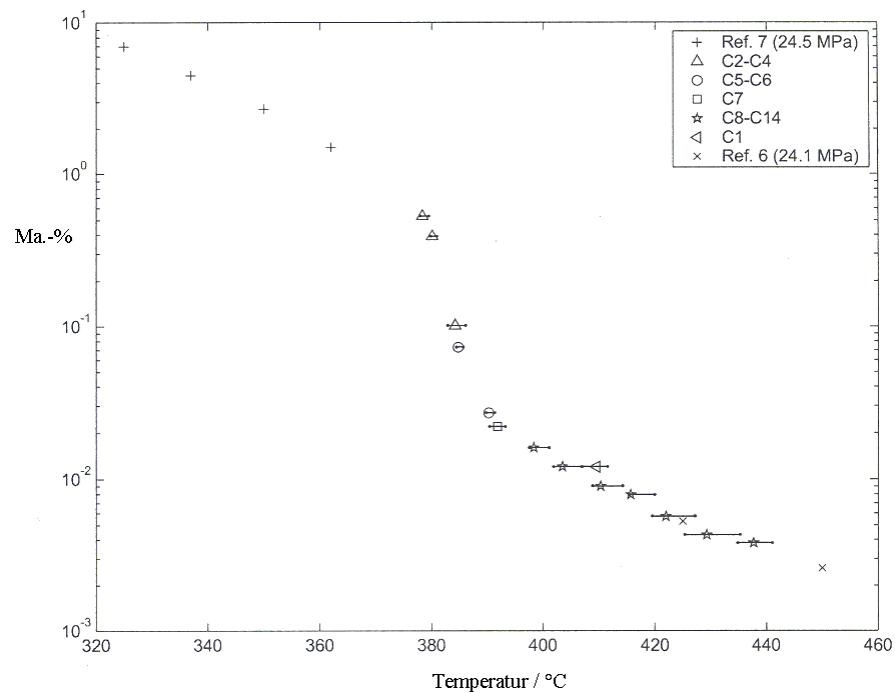


Abb. 2.1.1-8: Löslichkeit von Natriumcarbonat in SCW bei 25 MPa^[20].

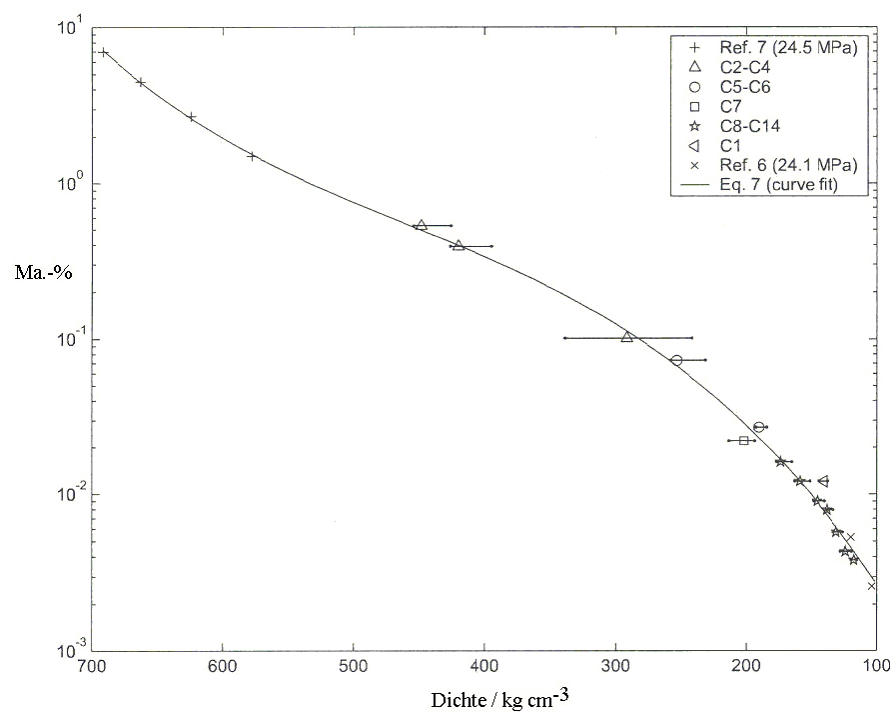
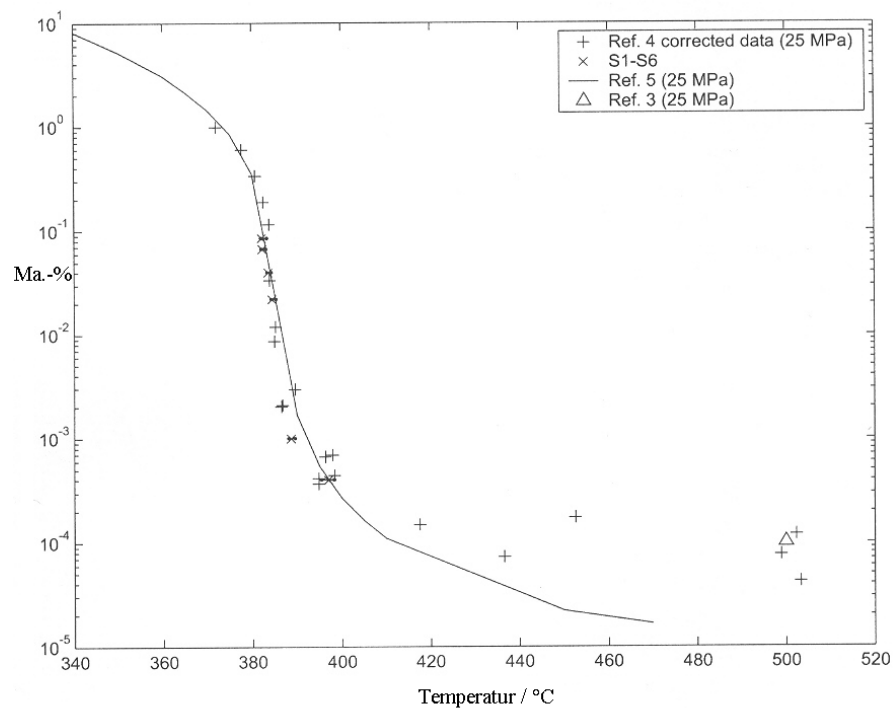
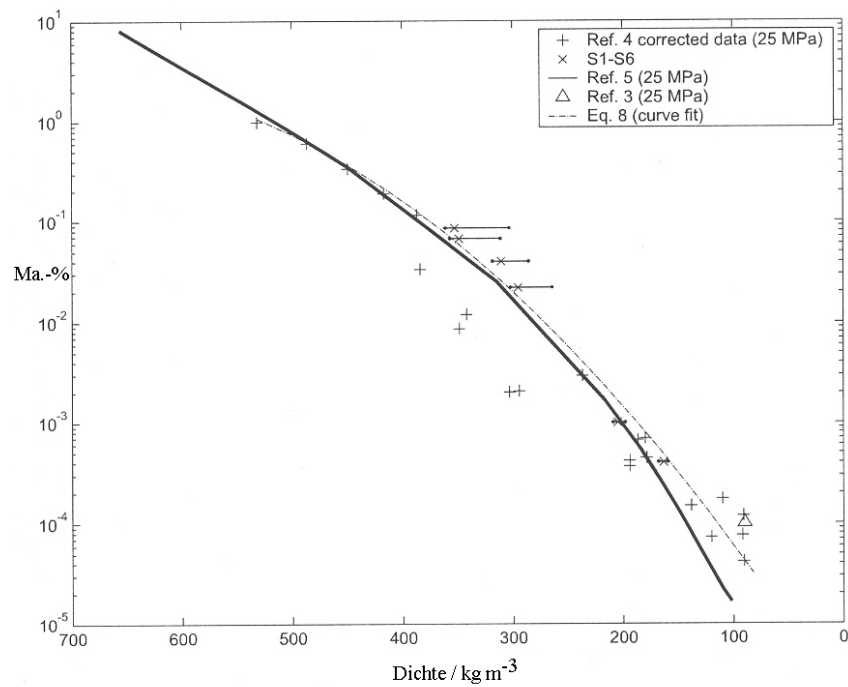


Abb. 2.1.1-9: Löslichkeit von Natriumcarbonat in SCW bei 25 MPa in Abhängigkeit der Dichte^[20].

Abb. 2.1.1-10: Löslichkeit von Natriumsulfat in SCW bei 25 MPa^[20].Abb. 2.1.1-11: Löslichkeit von Natriumsulfat in SCW bei 25 MPa in Abhängigkeit der Dichte^[20].

Im überkritischen Zustand nimmt Wasser ϵ_r -Werte an, die unpolare organischen Lösungsmitteln entsprechen. Demnach sind sonst bei Normalbedingungen in Wasser unlösliche Verbindungen, wie z. B. Cyclohexan oder Benzol, in SCW löslich. Ebenso ist Sauerstoff in beliebigem Verhältnis mit SCW mischbar.

Anwendungsbereiche

Die derzeit wichtigsten überkritischen Fluide zur Realisierung umweltfreundlicher Prozesse sind die ungiftigen und leicht verfügbaren Fluide CO_2 und H_2O . Methanol reiht sich mit seiner kritischen Temperatur und seinem kritischen Druck zwischen den beiden erst genannten ein und soll hier ebenfalls kurz besprochen werden. Die unterschiedlichen Eigenschaften der drei Lösemittel, die in Tab. 2.1.1-1 zusammengefasst sind, prädestinieren sie für unterschiedliche Anwendungen, über die Abb. 2.1.1-12 einen Überblick gibt.

Tab. 2.1.1-1: Vergleich der physikalischen Daten einiger SCFs^[21a-c].

SCF	$T_c / ^\circ\text{C}$	p_c / MPa	$\rho_c / \text{g mL}^{-1}$
Kohlendioxid	31,1	7,38	0,466
Methanol	239,5	8,08	0,237
Wasser	374,0	22,10	0,322

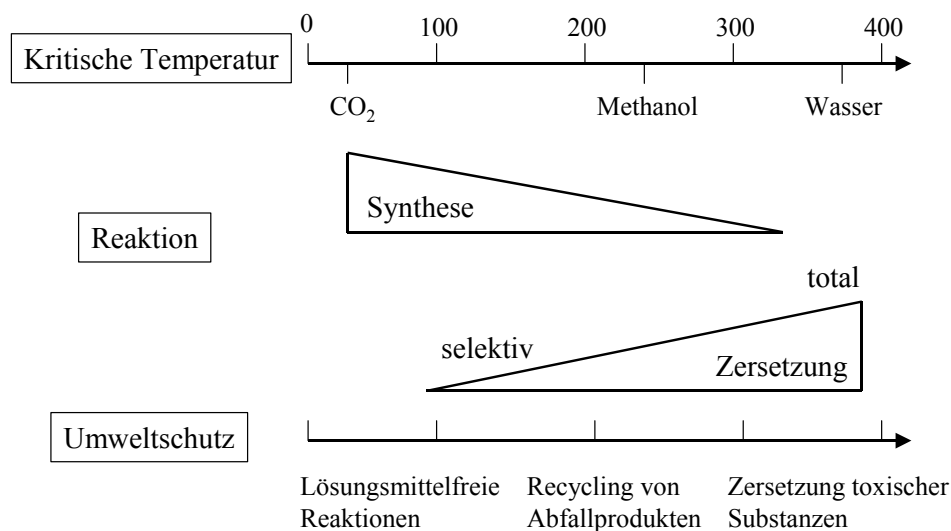


Abb. 2.1.1-12: Anwendungsbereiche überkritischer Fluide für chemische Reaktionen^[22].

Überkritisches CO_2 (scCO_2) wird wegen seiner niedrigen kritischen Temperatur für organische Synthesen verwendet. Die Werte für Dipolmoment und Polarisierbarkeit überkritischen Kohlenstoffdioxids liegen in der Größenordnung derer von Alkanen. scCO_2 kann somit nicht- oder leichtpolare, kleine Moleküle sowie große Mengen gasförmiger Reaktanten, z. B. Wasserstoff, lösen. Durch Zugabe kleiner Mengen polarer oder protischer Lösemittel (niedere Alkohole, Amine, Aceton) können die gewünschten Lösungsmittleigenschaften weiter eingestellt werden. CO_2 kann als Reaktionsmedium oder aber gleichzeitig auch als Reaktionspartner, z. B. bei der Hydrierung von CO_2 zu Ameisensäure oder der Produktion von Carbonaten, fungieren. Die Lösungsmittelabtrennung kann durch entspannen sehr einfach erreicht werden. Des Weiteren können viele Extraktionsprozesse mittels scCO_2 durchgeführt werden und so organische Lösungsmittel substituiert werden.

Der kritische Punkt von Wasser liegt bei einer sehr hohen Temperatur von 374°C , womit es sich für Zersetzungsreaktionen und zur Abfallbehandlung eignet. Die Änderungen der physikalischen Konstanten überkritischen Wassers am kritischen Punkt (Ionenprodukt, Dielektrizitätskonstante) führen zu seiner vollständigen Mischbarkeit mit unpolaren Substanzen und zu einer Änderung des Reaktionsmechanismus von ionischen Reaktionen zu Radikalreaktionen. Zunächst stellte die Korrosivität von SCW ein Problem für die Forschung dar, ist mit speziellen Werkstoffen wie z. B. nickel-basierten Legierungen (Inconel 625, Hastelloy) und/oder speziellen Reaktorkonzepten aber beherrschbar^[23,24]. Derzeit werden Umlagerungen, Eliminierungen, Diels-Alder-Reaktionen sowie Partial- und Totaloxidationen in überkritischem Wasser als Reaktionsmedium untersucht.

Die Lösungsmittleigenschaften von überkritischem Methanol ähneln denen des SCW. Wegen seiner niedrigeren kritischen Temperatur und den somit milderer Bedingungen eignet sich Methanol sowohl für Zersetzungsreaktionen, wie z. B. dem Recycling von PET, als auch für organische Synthesen. Bei katalysatorfreien Alkylierungen oder Veresterungen nimmt Methanol als Alkylierungsreagenz selbst an der Reaktion teil.

2.1.2 Überkritisches Wasser als Reaktionsmedium

Wie bereits in den vorhergehenden Kapiteln gezeigt wurde, eignet sich überkritisches Wasser aus technologischen, chemischen und ökologischen Gründen als Reaktionsmedium. In diesem Abschnitt sollen einige vielversprechende Reaktionen, die von den Eigenschaften des überkritischen Wassers profitieren, dargestellt werden.

Totaloxidation

Die Totaloxidation organischer Verbindungen in überkritischem Wasser, SCWO (supercritical water oxidation) hat als alternative Technologie zur Abfallbehandlung viel Aufmerksamkeit erlangt. Die Vorteile gegenüber der konventionellen Nassoxidation sind höhere Reaktionsgeschwindigkeiten und die guten, bereits in Kap. 2.1.1 besprochenen, Lösungseigenschaften des überkritischen Wassers für unpolare organische Substanzen und Sauerstoff als Oxidans. Die Reaktionsgeschwindigkeiten liegen, außer bei besonders stabilen Verbindungen wie Säuren oder Aminen, in der Größenordnung von Sekunden oder Minuten. Dazu tragen die folgenden Faktoren bei: Die hohe Temperatur beschleunigt jeden Elementarschritt und die ionischen Reaktionen werden unterdrückt, während Radikalkettenmechanismen bevorzugt werden. Im Gegensatz zur Nassoxidation findet die Totaloxidation in SCW in einer homogenen Phase statt; die Reaktionsgeschwindigkeiten sind nicht mehr durch den Stofftransport limitiert. Außerdem gewährleisten die guten Lösungsmitelegenschaften des SCW eine hohe Konzentration an Reaktanten.

Die Kinetik der SCWO wurde von verschiedenen Arbeitskreisen an unterschiedlichen Substanzen (Wasserstoff, CO, Methan, Methanol, Essigsäure, Phenol^[25]) untersucht. Die SCWO erfolgt nach einem Radikalkettenmechanismus. Die für C₁-C₃ Körper (Alkohole, Säuren, CO) aufgestellten, detaillierten Reaktionsmodelle^[26] sind allerdings nicht einfach auf komplexere Moleküle zu übertragen. Die Zersetzung von chemischen Kampfstoffen, Dioxinen und PCBs (toxisch und schwer biologisch abbaubar), sind ein Beispiel für die technische Anwendung der SCWO.

Hydrolyse

Eine weitere wichtige Reaktion in überkritischem Wasser ist die nichtkatalysierte Hydrolyse, die besonders vielversprechend für die Rückgewinnung der Monomere aus Kunststoffabfällen ist. Bei der Zersetzung von PET in SCW werden hauptsächlich die Monomere Terephthalsäure und Ethylenglycol gebildet, wobei annähernd 100 % der im PET enthaltenen Terephthalsäure mit einer Reinheit von 97 % wiedergewonnen werden können. Wie an der Hydrolyse von Benzonitril^[26] gezeigt wurde, findet die Hydrolyse nach einem S_N2 -Mechanismus statt, wobei das angreifende Nucleophil das H_2O Molekül selbst ist.

Es werden höhere Reaktionsgeschwindigkeiten bei steigendem Druck beobachtet, die mit den gleichzeitig steigenden Werten der Dielektrizitätskonstanten (Abb. 2.1.1-7) erklärt werden können. Durch die hohe Dielektrizitätskonstante wird ein Übergangszustand bevorzugt, der polarer als Edukt und Wassermolekül ist.

Ebenfalls erfolgversprechend ist die Hydrolyse von Cellulose. In verschiedenen Arbeiten^[27,28] wurde gezeigt, dass bei der Zersetzung von Cellulose in nahkritischem Wasser Pyrolyseprodukte der Glucose, bei der Zersetzung in SCW aber Hydrolyseprodukte, wie Glucose, Fructose und Oligomere der Glucose entstehen. Der Grund hierfür ist, dass sich Cellulose erst in SCW vollständig löst und eine homogene Reaktionsatmosphäre entsteht, in der die Hydrolyse der Cellulose sehr viel schneller als die Zersetzung der Glucose stattfindet. Auf die Anwendung von überkritischem Wasser zur selektiven Dehydratisierung von Kohlenhydraten wird in Kap. 2.4.3 näher eingegangen.

Säure-Base Katalyse

Nahe des kritischen Punktes steigt die Eigendissoziation des Wassers derart, dass bis zu 1000 mal mehr H^+ bzw. OH^- - Ionen vorliegen als unter Normalbedingungen. Reaktionen, welche durch diese Teilchen katalysiert werden, laufen dementsprechend wesentlich schneller ab. So sind z. B. Dehydratisierungen von Alkoholen oder Esterhydrolysen bei Temperaturen nahe des kritischen Punktes wesentlich schneller, als bei Temperaturen oberhalb des kritischen Punktes^[29]. Abb. 2.1.2-1 zeigt die Druck- und Temperaturabhängigkeit des pK_w -Wertes.

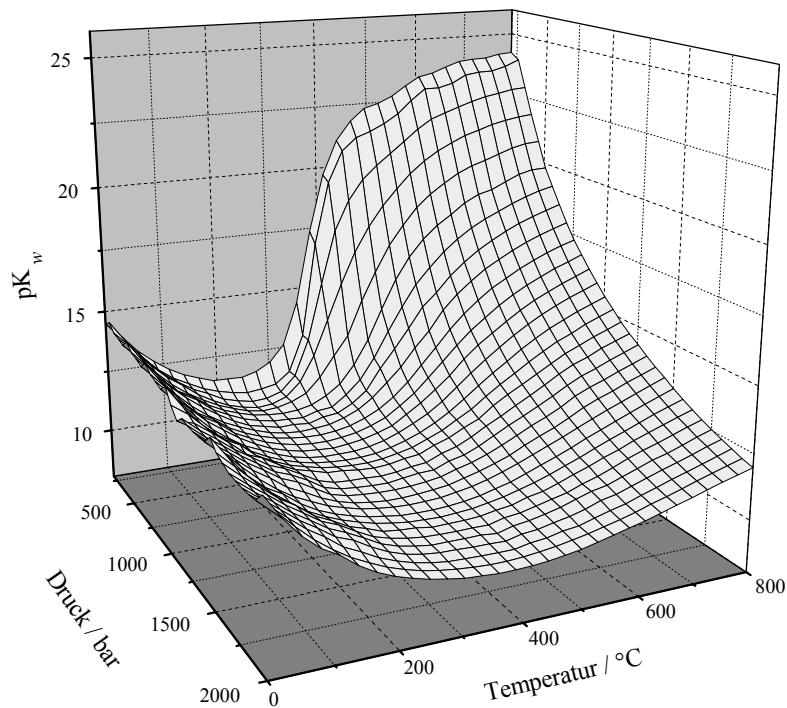


Abb. 2.1.2-1: Druck- und Temperaturabhängigkeit des pK_w -Werts von Wasser^[30].

2.2 Nutzungspotenzial der Biomasse

Ein kohlenstoffhaltiger Rohstoff kann prinzipiell auf zwei Arten genutzt werden: *energetisch* (Wärme, Strom, Kraftstoffe) und *stofflich* (vielfältige Produkte). Dieses gilt demnach sowohl für Erdöl, für dessen Nutzung seit Beginn des 20. Jahrhunderts Prozesstechnologien entwickelt und kontinuierlich verbessert worden sind, als auch für Biomasse, für die erst seit ungefähr einem Jahrzehnt eine solche Entwicklung besteht.

Betrachtet man typische Technologielernkurven (Abb. 2.2-1 und Abb. 2.2-2), so kann man für die nahe Zukunft ein enormes Potenzial für die Biomassetechnologien ableiten.

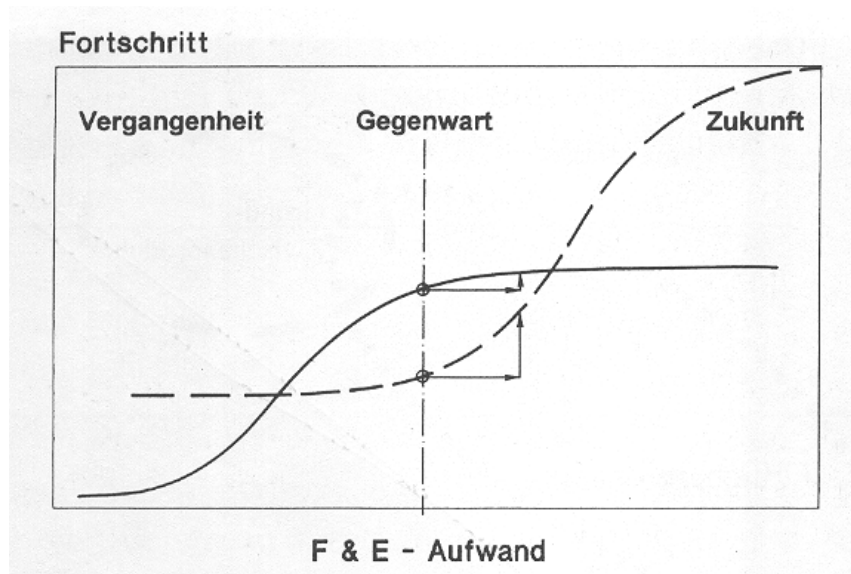


Abb. 2.2-1: Technologie-S-Kurve. Beim Übergang von der Basistechnologie (—) zu einer neuen Schrittmachertechnologie (---) steigt die Produktivität der Forschungs- und Entwicklungsaufwendungen erheblich an^[31].

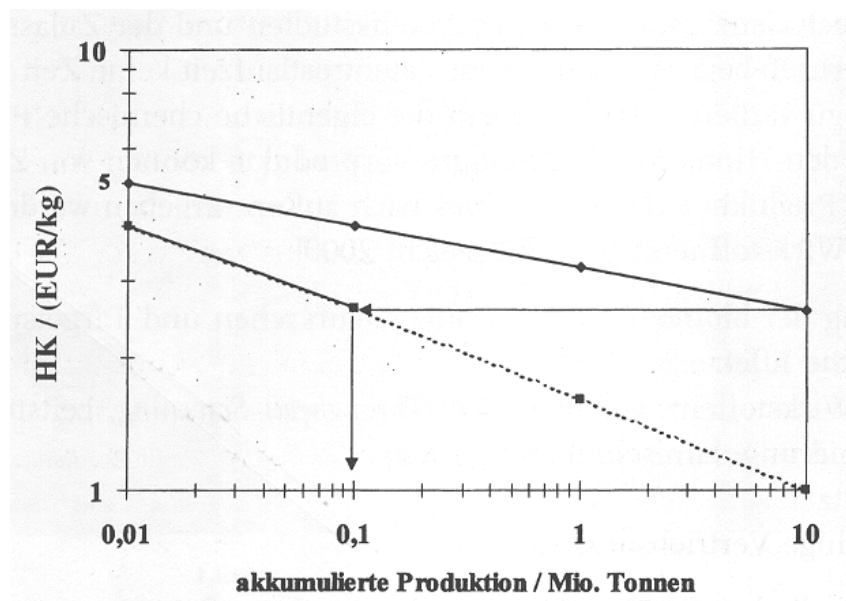


Abb. 2.2-2: Technologielerlernkurve: Herstellkosten (HK) als Funktion der akkumulierten Produktion, die als Maß der Prozess Erfahrung aufgefasst werden kann, in doppelt logarithmischer Darstellung^[32]. ♦ inländischer Produzent, ■ ausländischer Produzent mit Standortvorteilen.

Dass dieses Potenzial bereits erkannt ist und verwirklicht werden soll, zeigt unter anderem die „Roadmap for Biomass Technologies in the United States“ und das Positionspapier der GDCh zur nachhaltigen Entwicklung (siehe Kap. 1).

Biomasse wird von der Natur in einer Menge von ca. 200 Mrd. Tonnen durch Photosynthese produziert. Spricht man also von Biomassenutzung nutzt man indirekt Sonnenenergie. Die chemischen Bestandteile und deren Verteilung sind in Abb. 2.2-3 dargestellt.

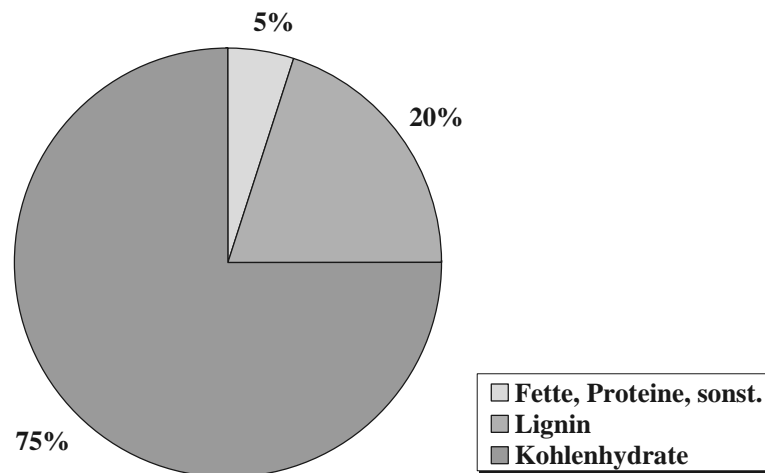


Abb. 2.2-3: Zusammensetzung der Biomasse.

Ein Problem, das bei der Verwendung von Biomasse als Rohstoff nicht unerwähnt bleiben darf, besteht darin, dass Biomasse stets als Mehrstoffgemisch gebildet wird und nur so weiter verarbeitet werden kann. Erdöl ist zwar auch ein Mehrstoffgemisch, lässt sich aber einfach und kostengünstig durch Rektifikation fraktionieren und so für eine weitere Veredelung bereitstellen. Dies ist bei Biomasse weniger trivial. Für eine energetische Verwendung via Direktverfeuerung ist die Zusammensetzung relativ unwichtig, hier spielt meist nur der Feuchtegehalt eine Rolle. Einer stofflichen Nutzung mit dem Ziel einer chemisch definierten Verbindung steht diese Eigenschaft der Biomasse im Wege. Analog zu der petrochemischen Wertschöpfungskette soll das Konzept der Bioraffinerie (siehe Kap. 2.4.1) Einzug halten. Tab. 2.2-1 zeigt Veredlungsketten für Industrie- und Energiepflanzen, welche in Deutschland angebaut werden können.

Tab. 2.2-1: Produkte aus Industrie- und Energiepflanzen, die den deutschen Anbauvoraussetzungen genügen^[33].

Industrie- Energiepflanzen	Zwischenprodukt	Endprodukte
Raps, Rübsen, Senf, Crambe, Leindotter, Sonnenblume, Wolfsmilch	Pflanzenöl	Kosmetika, Schmierstoffe, Hydrauliköle, Schalöle, Motoröle, Getriebeöle, Sägekettenöle, Lösungsmittel, Waschmittel
Öllein	Leinöl	Farben, Lacke, Lasuren, Linoleum
Mais, Weizen, Markerbsen	Stärke	Papier, Pappe, Verpackungen, Textilien
Kartoffeln	Stärke	Folien, Waschmittel
Zuckerrübe, Topinambur, Zichorie, Zuckerhirse	Zucker	Folien, Waschmittel, Papier, Pappe, Arzneien
Arznei- und Gewürzpflanzen	Extrakte	Pharmaka, ätherische Öle, Kosmetika
Flachs (Faserlein)	Fasern	Textilien, Dämmstoffe, Papier, Garn, Formpressteile
Hanf	Fasern Hanföl	Zellstoff, Papier, Textilien, Dämmstoffe, Garn, Kosmetika
Waid, Saflor, Krapp, Wau	Farbstoffe	Farben, Lacke
Holz	Cellulosefasern Holz	Papier, Pappe, Zigarettenfilter, Zellstoff, Bauholz, Möbel, Spielwaren
Zuckerrüben, Kartoffeln, Mais, Getreide	Zucker, Stärke	Bioethanol (Kraftstoff), Additive
Raps	Rapsöl	Biodiesel, Naturdiesel (Kraftstoff), Rapsöl (Brennstoff)
Holz, Gräser, Stroh, Getreideganzpflanzen, Miscanthus	Stückholz, Hackschnitzel, Ganzpflanze, Stroh, Pellets	Wärme, Dampf, Strom

Im Folgenden soll nun detaillierter auf die Möglichkeiten der energetischen und stofflichen Biomassenutzung eingegangen werden.

2.3 Energetische Nutzung der Biomasse

Grundlegende Konzepte bei der energetischen Nutzung von Biomasse sind:

- die Substitution herkömmlicher Kraftstoffe,
- die Bereitstellung von Wärme und Strom und
- die Produktion von Wasserstoff als potenzieller Energieträger der Zukunft.

Zur Produktion biobasierter Kraftstoffe dient als Ausgangsmaterial Synthesegas, das in technisch etablierten Verfahren via Fischer-Tropsch-Synthese in Otto- und Dieselmotorkraftstoffen^[34], via Niederdruck-Methanolsynthese in Methanol^[35] sowie in Dimethylether als potenziellen Dieselmotorkraftstoff^[36] umgesetzt werden kann. Die Volkswagen AG ist in Kooperation mit der Daimler-Chrysler AG in Forschungsaktivitäten zur Biomassenutzung als alternative Kraftstoffe tätig^[37,38]. Hierbei wird ebenfalls das Konzept der Synthesegasherstellung mit anschließender Umwandlung in synthetische Kraftstoffe untersucht. Das Marktpotenzial für diese Biokraftstoffe wird auf 20 % in Deutschland bzw. auf 30 % in Europa geschätzt, wobei etwa 8 % des Dieselmotorkraftstoffverbrauchs durch heimische Biomasse gedeckt werden kann, welche auf landwirtschaftlichen Brachflächen angebaut werden soll. In Kap. 2.3.1 wird eingehend auf die Erzeugung von Synthesegas aus Biomasse eingegangen.

Die Erzeugung von Wärme und Strom beruht auf der anaeroben Vergasung von kommunaler und landwirtschaftlicher Biomasse zu Methan, welches in Biomasseheizkraftwerken verbrannt wird. Trockene Biomasse wie Holz oder Stroh können ebenfalls in diesen Anlagen direkt verfeuert werden. Über Nahwärmenetze werden kleine Kommunen, Schwimmbäder oder mittlere Unternehmen mit Wärme versorgt. Die Investition in solche Anlagen mit einer installierten Leistung von bis zu 8,5 Megawatt^[39] elektrischen Strom unterliegt momentan europäischer, staatlicher und landespolitischer Förderung^[40].

Wasserstoffproduktion aus Biomasse wird unter anderem anhand von Modellsubstanzen wie Glucose, Sorbitol (Hydrierprodukt der Glucose), Glycerin (aus der Fettsäurespaltung), und Ethylenglycol (Hydrogenolyse von Zuckern) untersucht. Hierbei finden Heterogenkatalysatoren wie z. B. Pt/Al₂O₃ oder Zinn dotierter Raney-Nickel (SnNi) Anwendung^[41]. Diese Umsetzung läuft in wässriger Phase bei 200 °C und 2,9 MPa ab. Dabei erhält man je nach Edukt Gaszusammensetzungen von 51 bis 70 mol-% Wasserstoff^[42]. Weitere Untersuchungen zielen auf die Anwendung von überkritischem Wasser (SCW) als Reaktionsmedium zur Umsetzung von Biomasse zu Wasserstoff. Dabei werden beim Einsatz realer Biomasse (Traubentresters) Gaszusammensetzungen von ca. 70 Vol-% erreicht^[43]. Diesem Spezialfall widmet sich Kap. 2.3.2.

2.3.1 Biomassepyrolyse und Biosyngasherstellung

Bedingt durch die großflächige Produktion von Biomasse und deren teuren spezifischen Transportkosten resultiert folgendes *Gesamtkonzept* zur Synthesegasherstellung aus diesem Rohstoff^[44]:

In kleineren dezentralen Anlagen mit einem Anlieferungsradius von etwa 25 km wird zunächst durch Biomassepyrolyse ein energiereiches Pyrolyseöl hergestellt. Die spezifischen Transportkosten für dieses Öl, das durch Flugstrom-Druckvergasung in Synthesegas umgesetzt werden kann, sind wesentlich günstiger. Die Erzeugung von Kraftstoffen aus Synthesegas wird dann in einer zentralen Großanlage durchgeführt, da dies aufgrund der niedrigeren spezifischen Gesamtinvestition (Kostendegressions-exponent ca. 0,7) wesentlich kostengünstiger gelingt.

Unter Biomassepyrolyse versteht man die thermische Behandlung von Biomasse unter Sauerstoffausschluss. Dabei wird bei einer Temperatur von 500 °C und unter Normaldruck bei einer extrem kurzen Verweilzeit von etwa einer Sekunde Biomasse in Doppelschnecken- oder sog. LR (Lurgi-Ruhrgas) - Mischreaktoren verflüssigt. Die Ausbeuten dabei betragen bis zu 75 Ma.-%. Zum Einsatz kommt dabei eher trockene Biomasse (Feuchte möglichst < 10 %), da ein zu hoher Feuchtegehalt die schnelle Aufheizung verhindert. Dieses Verfahren wird als Schnellpyrolyse bezeichnet. Tab. 2.3.1-1 und Tab. 2.3.1-2 zeigen die Zusammensetzung und Eigenschaften des resultierenden Pyrolyseöls.

Tab. 2.3.1-1: Zusammensetzung von Pyrolyseöl aus Lignocellulose^[44].

Zusammensetzung	Anteil / %	Hauptbestandteile
Wasser	15 - 30	15 % Reaktionswasser plus Feuchte
Pyrolyselignin	20 - 25	komplexer polymerer Niederschlag
organische Säuren	5 - 10	Essigsäure („Holzessig“)
Aldehyde, Hydroxyaldehyde	5 - 20	50 % Hydroxyacetaldehyd
Ketone, Hydroxyketone	0 - 10	Aceton, Hydroxyaceton (Acetol)
Phenole	20 - 30	Alkylguajakole, Vanillin
Methanol	ca. 3	„Holzgeist“

Tab. 2.3.1-2: Eigenschaften von Pyrolyseöl aus Lignocellulose^[44].

Eigenschaften	Wert
Dichte	1200 kg m ⁻³
Viskosität	0,02 - 0,1 Pa s
Fließpunkt	-20 °C
Flammpunkt	60 - 100 °C

Die Flugstrom-Druckvergasung des Pyrolyseöls erfolgt bei 26 bar Betriebsdruck, λ -Werten* von 0,4 bis 0,5 und Vergasertemperaturen von 1300 bis 1600 °C. Das Pyrolyseöl wird durch eine Exzentrerschneckenpumpe in den Vergaser dosiert und dort mit reinem Drucksauerstoff pneumatisch zerstäubt. Die Gasverweilzeiten liegen bei 4 bis 5 Sekunden, der C-Umsatz über 99 %. Die Zusammensetzung des resultierenden, teerfreien Synthesegases beträgt etwa 50 bis 55 % CO, 30 % H₂ und 15 bis 20 % CO₂ (L L⁻¹). Die weitere Verwertung des Rohgases ist die Umsetzung zu Otto- und Dieselmotorkraftstoffen (schwefel- und aromatenfrei), Methanol oder Dimethylether. Bei einer unvollständigen Umsetzung kann das Restgas in effizienten GUD (Gas und Dampf)-Systemen verstromt werden. Abb. 2.3.1-1 zeigt noch einmal zusammenfassend das Gesamtkonzept der Biosyngasherstellung.

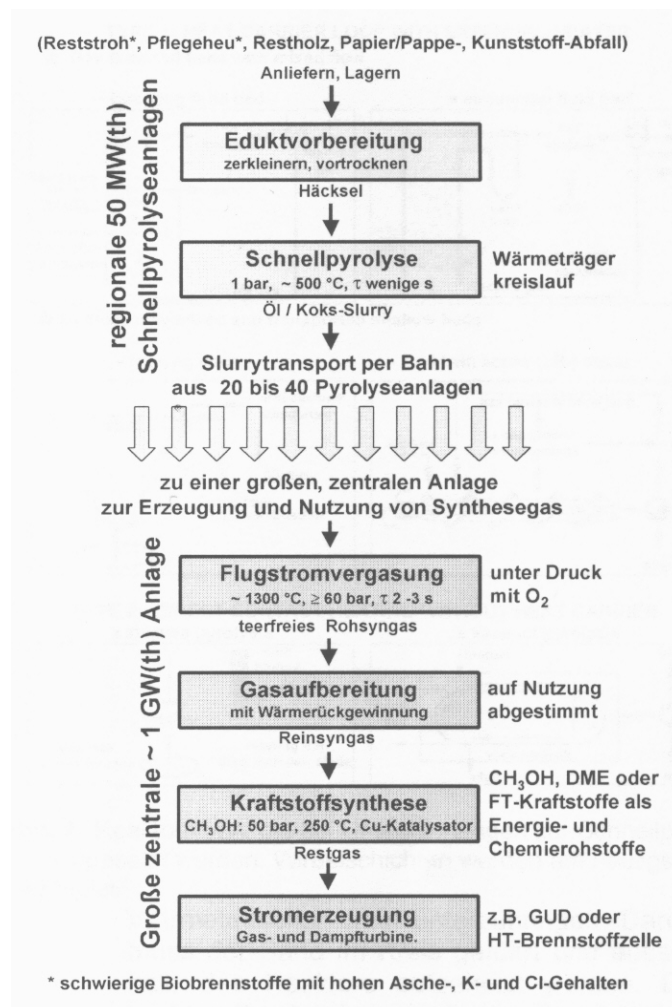


Abb. 2.3.1-1: Gesamtverfahrenskonzept zur Erzeugung von Kraftstoffen aus Biomasse^[44].

* λ , Luftüberschusszahl: Verhältnis von zugeführter Luftmenge zur für die Totaloxidation benötigten Luftmenge.

2.3.2 Umsetzung von Biomasse in überkritischem Wasser

Im Rahmen dieser Übersicht soll ein weiterer Schwerpunkt auf die Anwendung überkritischen Wassers zur Umwandlung von Biomasse gesetzt werden. Bei der Reaktionsführung in Wasser kommt insbesondere feuchte Biomasse als Edukt in Betracht, die sich für eine Vergasung in herkömmlichen Pyrolysereaktoren nicht eignet. Die Verdampfungsenthalpie dieser Feuchte muss aufgrund der Anwendung überkritischen Wassers nicht aufgebracht werden, was aus energetischer Sicht ein enormer Vorteil ist. Biomasse besteht aus einer Vielfalt von Produkten deren Zusammensetzung in gewissen Bereichen schwanken kann. Um diesen Rohstoff dennoch systematisch beschreiben und bewerten zu können, werden Schlüsselsubstanzen eingeführt, die Hauptreaktionspfade im komplexen Reaktionsnetzwerk quantitativ wiedergeben^[45]. Dies ist in Abb. 2.3.2-1 illustriert.

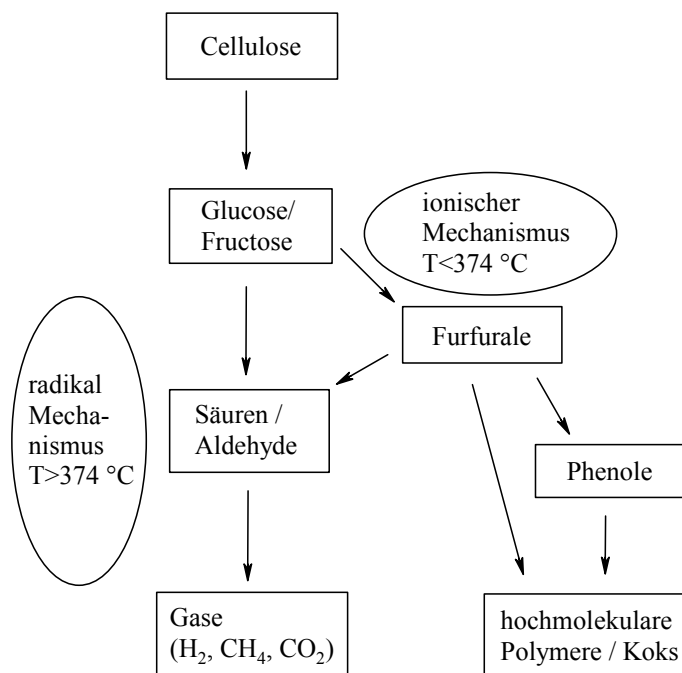
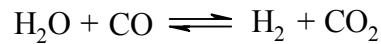


Abb. 2.3.2-1: Schlüsselkomponenten bei der Biomassevergasung in überkritischem Wasser^[45].

Dabei gilt formal folgende Reaktionsgleichung: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 6 \text{CO}_2 + 12 \text{H}_2$. Das Element Kalium spielt bei der Generierung von Biomasse eine wesentliche Rolle. Reale Biomasse hat einen durchschnittlichen Kaliumgehalt von ca. 0,5 Ma.-%. Aus diesem Grund sind Untersuchungen zum Einfluss dieses Metalls auf das Reaktionsgeschehen anhand der Modellsubstanz Glucose unternommen worden^[46].

Bei der Umsetzung von Glucose in überkritischem Wasser unter Zugabe von 0,5 Ma.-% Kaliumcarbonat steigt die Ausbeute an CO₂ und H₂, die CO- und Methanbildung geht zurück. Zurückgeführt wird dies auf eine Beschleunigung der Wassergas-Shift-Reaktion:



die im Reaktionsgeschehen eine wesentliche Rolle spielt.

2.4 Stoffliche Nutzung der Biomasse

Aufgrund der chemischen Diversität der Biomasse ist eine stoffliche Nutzung mit dem Ziel der Produktion einer chemisch definierten Substanz nicht trivial. Vor einer selektiven chemischen oder biochemischen Transformation muss zunächst eine stoffliche Auftrennung der Biomasse in definierte Substanzen bzw. in Substanzklassen erfolgen. Dazu soll in Analogie zur Petrochemie das Konzept der Bioraffinerie (Kap. 2.4.1) etabliert werden. Des Weiteren wird auf die Möglichkeiten einer Wertschöpfung von Kohlenhydraten (Kap. 2.4.2) näher eingegangen. Dabei soll die Anwendung überkritischer Fluide als Reaktionsmedium für gezielte chemische Transformationen von Kohlenhydraten vorgestellt werden (Kap. 2.4.3).

2.4.1 Das Konzept der Bioraffinerie

Im Laufe des 20. Jahrhunderts hat sich auf dem Rohstoff Erdöl eine Wertschöpfungskette etabliert, die über einige katalytische Verfahren, wie z. B. Partialoxidationen, Hydroformylierungs-, Halogenierungs- und Alkylierungsreaktionen, einen Pool von ca. 200 bis 300 Zwischenprodukten für die chemische Industrie bereitstellt^[47]. Zu Beginn dieser Kette steht die petrochemische Raffinerie, die das Erdöl, ein Produktgemisch aus Kohlenwasserstoffen und aromatischen Verbindungen, durch Rektifikation in verschiedene Fraktionen auftrennt. In Analogie dazu soll auf Basis von Biomasse eine gleichartige Wertschöpfungskette aufgebaut werden, an deren Anfang die Bioraffinerie steht.

Biomasse unterscheidet sich vom Erdöl in einigen Punkten, die dramatische Auswirkungen auf deren weitere Prozessierung haben. Arbeiten an Bioraffinerie-Konzepten mit dem primären Ziel der Fraktionierung und Weiterverarbeitung von Biomasse müssen sich immer an deren Physiologie und biologisch-chemischen Vielfalt der Inhaltsstoffe orientieren.

Entsprechende Technologien sind bereits bei der Nutzung und Verarbeitung cellulose-, stärke-, zucker- und ölreicher Pflanzen in Papier-, Stärke- und Zuckerfabriken sowie Ölmühlen etabliert worden. Ein Schema zur Veranschaulichung dieser Grundprinzipien ist in Abb. 2.4.1-1 dargestellt.

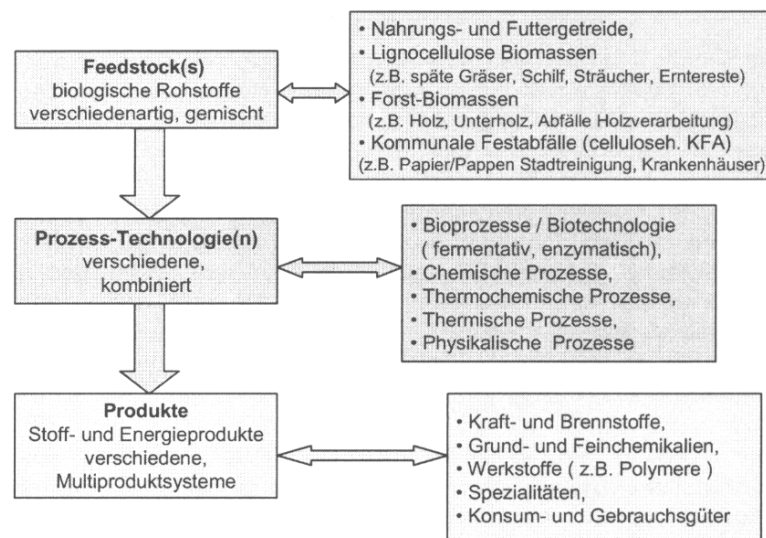


Abb. 2.4.1-1: Grundprinzipien einer Bioraffinerie^[48].

Die Auftrennung pflanzlicher Biomasse in ihre Hauptbestandteile (sog. Biomasse-Präkursoren) mit einer sich darauf aufbauenden Veredelungskette ist in Abb. 2.4.1-2 dargestellt.

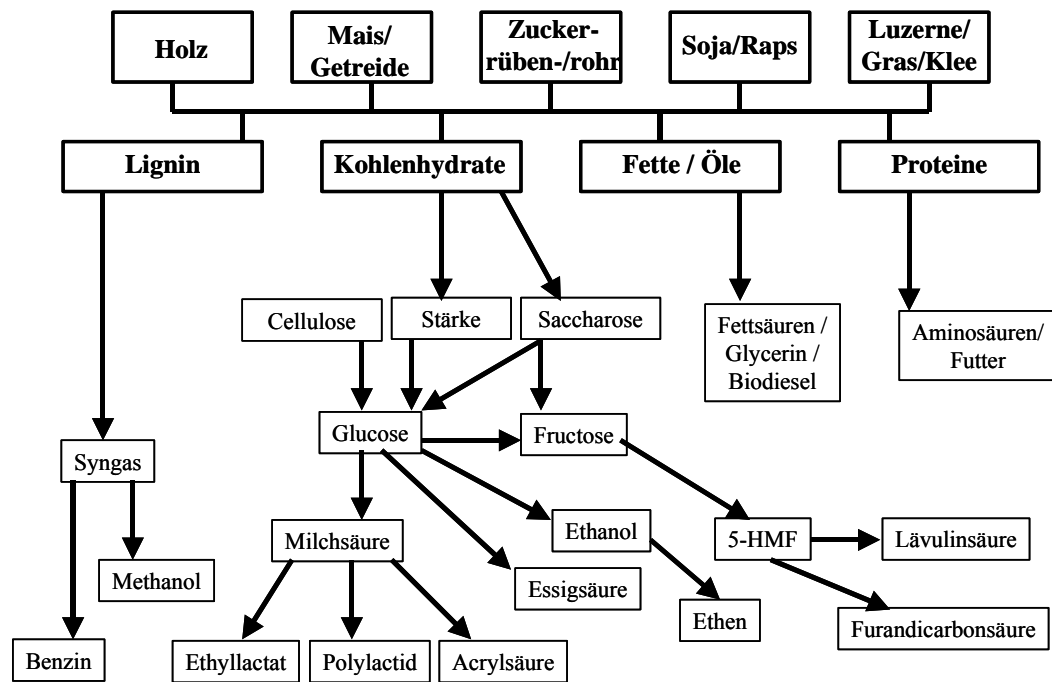


Abb. 2.4.1-2: Bioraffinerie-Grobschema für präkursorenhaltige Biomasse unter Bevorzugung der Kohlenhydratlinie.

2.4.2 Wertschöpfungskette der Kohlenhydrate

In diesem Kapitel soll die Klasse der Kohlenhydrate als Ausgangsmaterial für die Bereitstellung von universellen Bulkchemikalien näher beschrieben werden. Eine umfassende Produktvielfalt ist auf Basis dieser nachwachsenden Rohstoffe in einem ausführlichen Review beschrieben^[49].

Ausgehend von *Saccharose*, welche mit einer Weltjahresproduktion von 120 Mio. t^[50] die meist produzierte definierte organische Verbindung ist, lassen sich - neben der Verwendung als Süßstoff in der Lebensmittelindustrie - mehrere Derivate mit unterschiedlichsten Anwendungspotenzialen herstellen: oxidierte Saccharose als klassische „Einstiegsreaktion“ für weitere regioselektive Umsetzungen, Saccharose-Fettsäureester als diätische Fettaustauschstoffe (Olestra[®], Olean[®]), Saccharose-Fettalkoholether als nicht-ionische Tenside und Saccharose als Polyol zur Polyurethanherstellung (verbesserte mechanische Eigenschaften und Flammbeständigkeit). Eine weitere Reaktion ist die Isomerisierung zu Isomaltulose (Südzucker AG, 60.000 t/j), welche durch Hydrierung in den Zuckeraustauschstoff Isomalt[®] bzw. durch Dehydratisierung in 5-(α -D-glucosyloxymethyl)-furfural (α -GMF) überführt werden kann.

α -GMF-carboxylate und α -GMF-amine können als nichtionische Tenside eingesetzt werden bzw. haben vielversprechende Eigenschaften als Flüssigkristalle.

Biochemische Umsetzungen von *Glucose* liefern organische Säuren wie z.B. Citronen-, Milch- oder Essigsäure, Aminosäuren (L-Lysin, L-Glutaminsäure), Vitamine und Antibiotika. Die größte „non-food“ Anwendung ist allerdings die Fermentation von Glucose mittels Hefebakterien zu Ethanol (3 Mrd. L a⁻¹). Größere Mengen werden zu Alkylpolyglycosiden (APGs, biologisch abbaubare Tenside, Henkel Kg, 50.000 jato) und Polymilchsäure (PLA, biologisch abbaubare Kunststoffe, Cargill Dow, 140.000 jato) umgesetzt. Die Hydrierung von Glucose liefert Sorbitol, das sowohl ein diätisches Süßungsmittel als auch ein Ausgangsstoff für die Produktion von Vitamin C darstellt.

Fructose lässt sich durch basen-, aber auch enzymkatalysierte Isomerisierung von Glucose, durch Chromatographie von Invertzuckersirup (Südzucker AG) bzw. durch Hydrolyse von Inulin (z. B. aus Zichorien, Jerusalem Artischocken oder Dahlien) gewinnen. In der Lebensmittelindustrie findet Fructose aufgrund der ca. 1,5 mal höheren Süßkraft als Saccharose Anwendung als Süßungsmittel („high-fructose-syrup“). Verwendungen im nicht-lebensmittelbereich sind selten, obwohl auch für dieses Kohlenhydrat eine vielseitige Folgechemie bekannt ist. Dabei hat das 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) das höchste Potenzial einer industriellen Produktion. 5-HMF ist durch Dehydratisierung von Fructose zugänglich. Kap. 2.5 widmet sich dieser „Schlüsselsubstanz zwischen Kohlenhydratchemie und mineralöl-basierter organischer Chemie“^[51].

Furfural ist über die Dehydratisierung von Pentosen zugänglich. Die Chemie von Furfural (250.000 jato) ist bereits sehr gut entwickelt und etabliert. Neben diesen ungesättigten *O*-Heterocyclen sind weiterhin ungesättigte *N*-Heterocyclen (Imidazole, Pyrrole, Pyrazole, Pyridine, Quinoxaline) aus Kohlenhydraten zugänglich.

Kohlenhydrate können außerdem als Ausgangsbasis für Polyamide (Nylon 6-, Nylon 66-Derivate) und Polyester (mit HMF-Derivaten als Monomere) dienen.

Die Hydrogenolyse von Zuckern^[52] liefert ein Gemisch von Polyolen. Das Produktspektrum der Saccharosehydrierung bei 250 °C und 30 MPa an Co/Cu/Mn-Katalysatoren setzt sich wie folgt zusammen: 1,2-Propandiol (60 %), Ethylenglycol (20 %), 1,2-Butandiol (5 %). Bei der Reaktionsführung entsteht zunächst Sorbit und Mannit (1:1), deren Spaltprodukte Hexantetrol und Glycerin weiter zu 1,2-Propandiol hydriert werden. Diese Polyole können - allein oder als Gemisch - die Palette der Polymerbausteine erweitern.

2.4.3 Umsetzung von Kohlenhydraten in SCW

Bei der Umsetzung von Kohlenhydraten in SCW kann man prinzipiell zwei Motivationen unterscheiden:

Bei sehr hohen Temperaturen größer 500 °C ist man an der Gewinnung von Wasserstoff interessiert, verfolgt also das Ziel einer energetischen Nutzung (siehe Kap. 2.3.2). Die Umsetzung von Kohlenhydraten in SCW bei niedrigeren Temperaturen wird meist mit dem Ziel angewendet, 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) zu synthetisieren, welches sich für weitere stoffliche Transformationen eignet.

Dabei zeigt sich, dass höhere Ausbeuten an HMF nur bei Temperaturen zwischen 200 und 250 °C und unter Säurekatalyse erhalten werden können. Nachfolgendes Kap. 2.5 widmet sich umfassend den Eigenschaften, Synthesemöglichkeiten und Anwendungsmöglichkeiten dieses Moleküls.

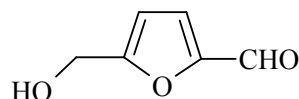
Die Umsetzung von Glucose und Fructose (Hexosen) bzw. Dihydroxyaceton und Glycerinaldehyd (Triosen) bei Temperaturen von 300 bis 400 °C mit dem Ziel der Aufklärung des Reaktionsnetzwerkes und dessen kinetische Modellierung wurde bereits durchgeführt^[53,54]. Auf den Reaktionsmechanismus wird in Kap. 2.5.5 näher eingegangen. Untersuchungen zu Einflüssen von Elektrolyten auf die HMF-Synthese in SCW sind dagegen noch nicht beschrieben worden.

2.5 5-Hydroxymethylfurfural

In diesem Kapitel soll das 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) vorgestellt werden. Es wird ein Überblick über die Eigenschaften, Synthesemöglichkeiten mit deren Vor- und Nachteilen sowie die Anwendungsmöglichkeiten für HMF gegeben. Der Reaktionsmechanismus der Fructosedehydratisierung wird eingehend dargestellt.

2.5.1 Struktur und Eigenschaften von HMF

Betrachtet man die nachstehende Strukturformel des HMF, so kann dieses als Aldehyd, als Alkohol, als cisoides Dien, als difunktionales Furan und als aromatische Verbindung verstanden werden.



5-Hydroxymethylfurfural (**HMF**, **1**)

Diese funktionellen Gruppen sind im Gegensatz zu den OH-Gruppen der Kohlenhydrate gezielt und selektiv chemisch modifizierbar. Auf diese Weise sind Produkte für unterschiedlichste Anwendungsbereiche synthetisierbar. Einige wichtige Reaktionsmöglichkeiten von 5-Hydroxymethylfurfural sind^[55]:

- Verknüpfungen über die Carbonylfunktion (z.B. Aldol- oder Wittig-Reaktion),
- Oxidationen, Veretherungen und Veresterungen der Hydroxymethylgruppe,
- Friedel-Crafts-Alkylierungen als benzyllischer Alkohol,
- lineare Polymerisierung,
- Diels-Alder-Reaktionen als Furanderivat,
- Konvertierung in Di- und Tetrahydrofuranderivate,
- Konvertierung in Benzol- und Pyridinderivate.

2.5.2 Anwendungsmöglichkeiten für HMF

Abb. 2.5.2-1 zeigt einige der bisher im Labor realisierten Folgereaktionen von HMF auf.

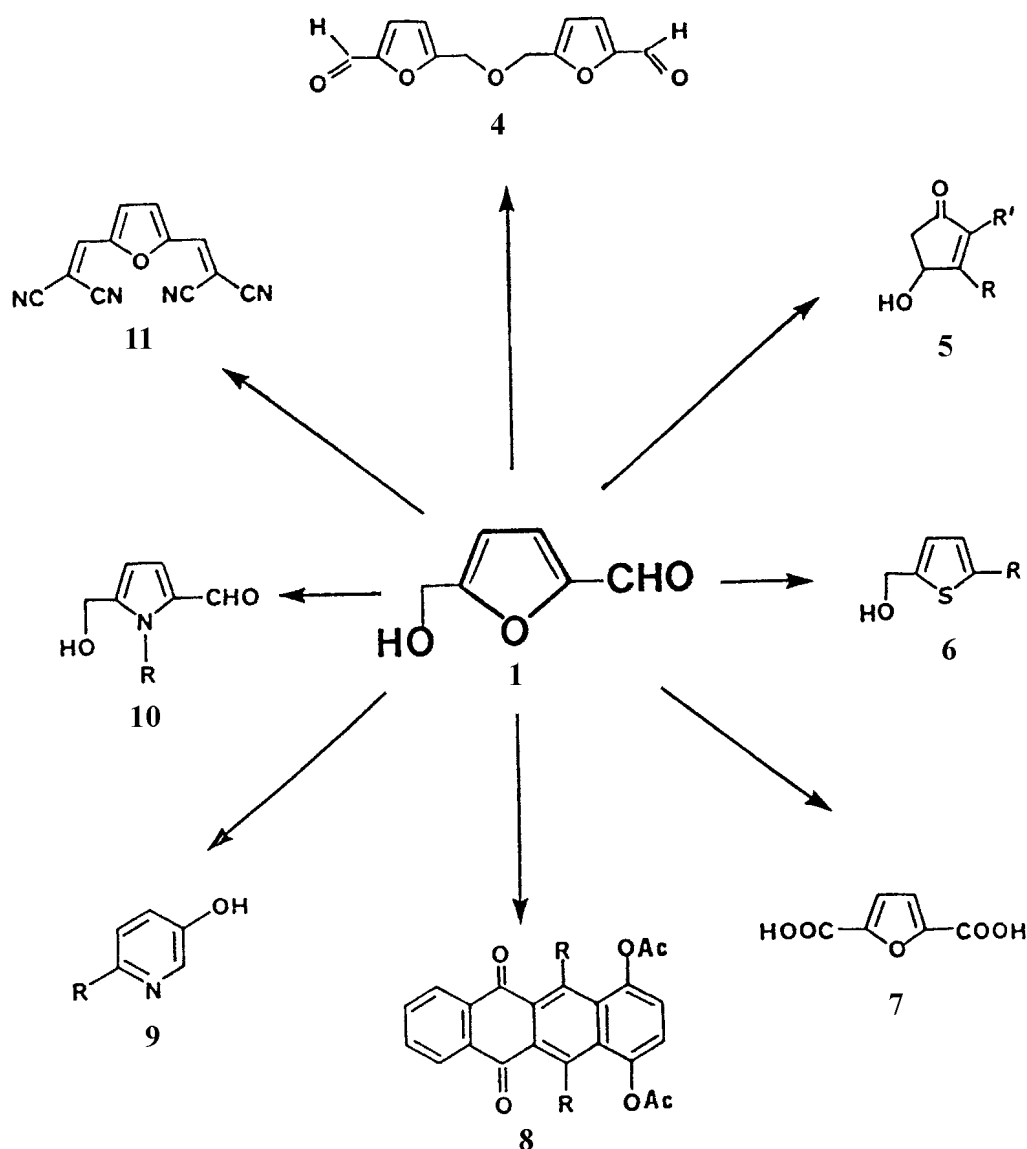


Abb. 2.5.2-1: Derivatisierungen von 5-Hydroxymethylfurfural^[56].

Einige der oben dargestellten Derivate haben bereits Anwendungen in der Synthese von Verbindungen mit hoher Wertschöpfung gefunden. Die Medikamente Ranitidin® oder Zantik®, welche die Sekretion überschüssiger Magensäure hemmen und mit einer Weltjahresproduktion von 1000 t zu den meistverkauften Medikamenten der Welt gehören^[55], besitzen als wichtiges Strukturelement HMF. 5-Propionoxymethylfurfural wird in der Textil- und Lebensmittelindustrie als Fungizid verwendet^[57]. Des Weiteren sind Derivate des Cyclopentenon-Ringsystems (**5**) in den Insektiziden Alelethrin und Pyrethroiden eingesetzt. Tetracyanofuranderivate (**11**) eignen sich für Anwendungen als Elektronentransfer-Katalysatoren und in photoleitenden Materialien^[58].

Derivate der Furandicarbonsäure (**FDA**, **7**), welche durch katalytische Oxidation aus HMF erhalten werden kann^[59,60], werden in der Literatur als pharmazeutische und kosmetische Wirkstoffe sowie als optische Aufheller beschrieben^[56]. Nachstehend sollen die Anwendungsmöglichkeiten von HMF bzw. FDA in der Polymerchemie aufgezeigt werden.

- Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zur Terephthalsäure (TA, **12**) kann FDA in einigen TA-analogen Polymeren eingesetzt werden. Bereits dargestellte Polyester, Polyamide (z. B. Kevlar-Analogen) und Polyamide (vgl. Abb. 2.5.2-2) besitzen eine hohe Temperaturbeständigkeit^[61, 56].

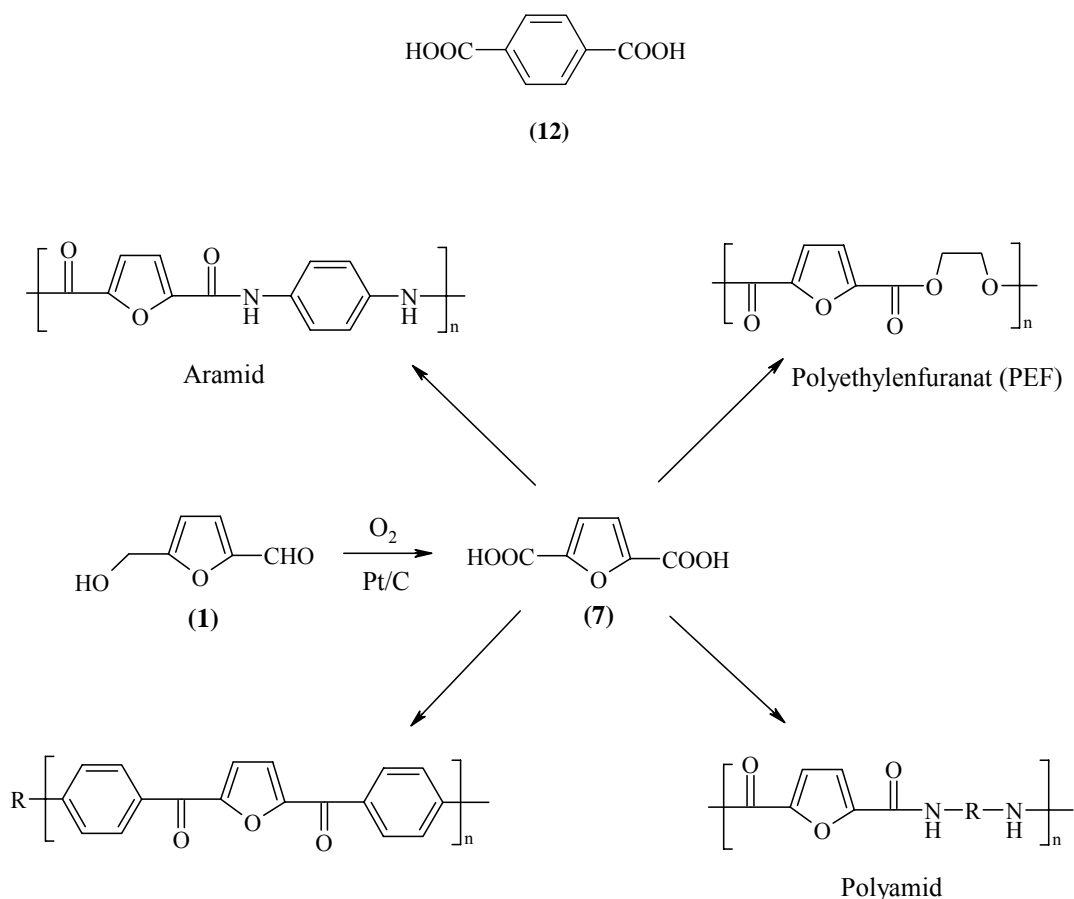
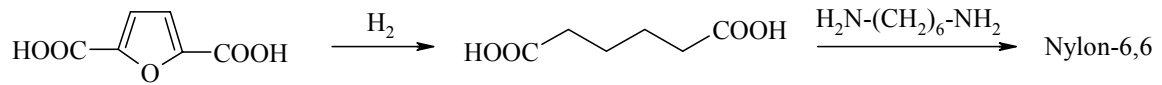
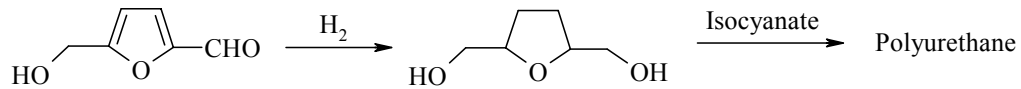


Abb. 2.5.2-2: Polymere mit Furandicarbonsäure (FDA) als Monomerbaustein^[56,61].

- Adipinsäure zur Herstellung von Nylon-6,6 kann durch hydrieren der Furandicarbonsäure synthetisiert werden:

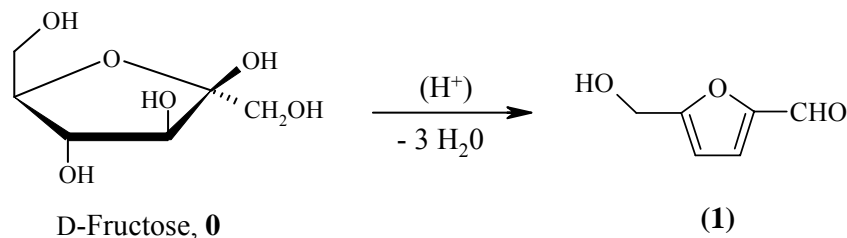


- 2,5-Dimethoxymethyltetrahydrofuran, welches sich zur Herstellung von Polyurethanen eignet, ist durch die Hydrierung von HMF synthetisierbar:

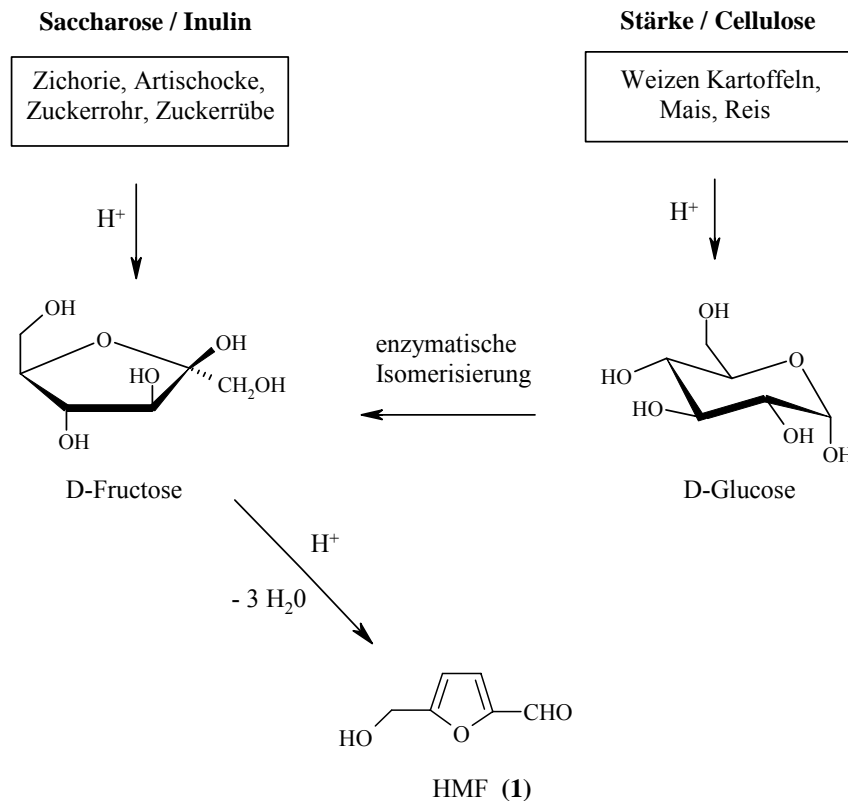


2.5.3 Verfügbare Rohstoffressourcen zur HMF-Synthese

Um aus D-Fructose (**0**) das HMF – Molekül (**1**) zu erhalten, müssen zunächst drei Moleküle Wasser via Säurekatalyse eliminiert werden:



Formal kommen als Edukte zur Synthese von HMF alle Hexosen sowie deren Oligo- und Polysaccharide in Frage^[62]. Höhere Ausbeuten liefern jedoch nur Ketohexosen, wie zum Beispiel die D-Fructose und ihr Polymer, das Inulin. Ebenfalls kommt die Saccharose (α -D-Glucopyranosyl- β -D-fructofuranosid) als Ausgangsstoff zur HMF-Synthese in Frage. Hierbei trägt hauptsächlich der Fructose-Anteil der Saccharose zur HMF-Bildung bei. Da D-Fructose heutzutage im Großmaßstab enzymatisch aus D-Glucose hergestellt werden kann, stehen auch die D-Glucose, Stärke oder Cellulose enthaltenden Pflanzen als einsetzbare Rohstofflieferanten zur Verfügung (vgl. Abb. 2.5.3-1).

Abb. 2.5.3-1: Verfügbare Rohstoffquellen und Wege der HMF-Synthese^[56].

2.5.4 Verfahren der HMF-Synthese, Stand der Forschung

Seit mehr als 30 Jahren steht die Entwicklung neuer Methoden und die Optimierung der Selektivität bezüglich HMF aus D-Fructose und anderen Kohlenhydraten im Interesse der Forschung. Das Ergebnis dieser intensiven Forschungsarbeit sind mehr als 1000 Publikationen in denen viele unterschiedliche Verfahren zur HMF-Darstellung beschrieben werden^[57]. Die wichtigsten HMF-Synthesen lassen sich bis auf wenige Ausnahmen^[63,64] in vier prinzipielle Verfahrensvarianten einordnen, die nachfolgend kurz beschrieben werden:

- Reaktion in wässrigen, homogenen Systemen unter Säurekatalyse

Dieses Verfahren liefert unter Mineralsäurekatalyse via H_2SO_4 , HCl oder H_3PO_4 bei einem Druck von 20 - 35 MPa, Temperaturen bis 250 °C und kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Reaktionsführung Ausbeuten von ca. 40 - 50 % bei einem Fructose-

umsatz von über 90 %^[62,65]. Die Südzucker AG hält ein Patent über ein Verfahren, das bislang jedoch keine großtechnische Anwendung fand^[66]. Dieses Verfahren arbeitet bei Normaldruck unter Zusatz von Oxal- oder Schwefelsäure als Protonenkatalysator im Batchbetrieb. Die anschließende Produktaufarbeitung erfolgt nach Abtrennen der Katalysatorsäuren mit Kalkmilch chromatographisch an einer sauren Ionenaustauschersäule und Wasser als Eluent. Bei der Reaktionsführung entstehen Feststoffe, die als „Poly-HMF“ bezeichnet werden. Maximale Ausbeuten werden mit 55 % angegeben.

- Reaktion in wässrigen Systemen und Ionenaustauscherkatalyse

Diese Verfahren arbeiten mit Wasser als Lösungsmittel und festen Ionenaustauschern als Katalysatoren. Die Produktabtrennung erfolgt entweder durch kontinuierliche Extraktion mit Methylisobutylketon (MIBK) oder durch selektive Adsorption an Aktivkohle. Bei der „in situ“-Extraktion liegen die Selektivitäten bei 90 %^[67], bei der Adsorption beträgt die Selektivität 70 %^[68]. Der Nachteil dieser Methode liegt in den sehr geringen Umsatzgraden aufgrund niedriger Reaktionstemperaturen ($T < 130\text{ °C}$) und den stark verdünnten Reaktionslösungen^[62].

- Reaktion in Dimethylsulfoxid und Ionenaustauscherkatalyse

Der Einsatz von Dimethylsulfoxid (DMSO) als wasserfreies Lösungsmittel und festen Ionenaustauschern als Katalysatoren führt zu hohen Produktausbeuten bis zu 97 %^[62]. Allerdings verhindert die sehr aufwändige Produktabtrennung den ökonomisch sinnvollen Einsatz dieses Verfahrens.

- Reaktion in anderen organischen oder organisch/wässrigen Lösungsmittelsystemen

In der Literatur werden zahlreiche homogene Systeme aus Wasser und organischen Lösungsmitteln, wie Butanol, Dioxan oder Polyethylenglycol als Reaktionsmedium beschrieben. Hierbei werden höhere Selektivitäten bzgl. HMF erreicht. Auch rein organische, wasserunlösliche Lösungsmittel, wie Dimethylformamid, Acetonitril und DMSO wurden mit Erfolg angewandt. Allerdings ist hierbei die Produktisolierung als sehr aufwändig beschrieben worden^[62].

Nachdem nun ein Überblick über die wichtigsten HMF-Darstellungsmethoden gegeben wurde, soll sich die anschließende, ausführlichere Betrachtung auf die Dehydratisierung von D-Fructose in homogenen, wässrigen Systemen beschränken, um die Mechanismen der Produkt- und Nebenproduktbildung zu verdeutlichen.

2.5.5 Reaktionsnetzwerk und Mechanismen der Fructosedehydratisierung

Die Synthese von HMF aus D-Fructose gelingt gut bei Anwesenheit von Brönsted- oder Lewis-Säuren, ohne Zusatz von Säuren in nahkritischem Wasser allerdings nur mit geringen Selektivitäten^[65]. In Gegenwart von Basen wird dagegen äußerst wenig HMF gebildet^[69,70]. Dabei entstehen Milchsäure und verschiedene Zuckersäuren^[71,72]. Da jedoch hier die HMF-Synthese im Vordergrund steht, wird im Folgenden auf den alkalischen Mechanismus nicht weiter eingegangen. Dieser wird in Kap. 2.6.3 ausführlich beschrieben.

Die säurekatalysierte Dehydratisierung von D-Fructose zu HMF erfolgt nach einem komplexen Mechanismus über zahlreiche Zwischenstufen. Die Auffassungen über den mechanistischen Ablauf dieser Reaktion differieren bis heute, da genaue Untersuchungen wegen der Instabilität dieser Zwischenprodukte überaus schwierig sind. In der Literatur findet man zwei unterschiedliche Reaktionsmechanismen für die Bildung von HMF^[62,65]. Bei einem werden cyclische, beim anderen acyclische Zwischenstufen vorgeschlagen.

In Abb. 2.5.5-1 ist die cyclische Variante des Bildungsmechanismus vorgestellt, welche über ein sogenanntes Fructofuranosyl-Kation (**12**) führt, das nach anschließender Protonierung und Tautomerisierung in den Aldehyd (**13**) überführt wird. Die nun folgende Wassereliminierung führt zur Ausbildung eines konjugierten π -Elektronensystems und somit zu HMF. Dieser Reaktionsschritt ist im Vergleich zu den vorherigen wesentlich schneller. Für die Wahrscheinlichkeit dieses Mechanismus sprechen zahlreiche experimentelle Befunde^[65].

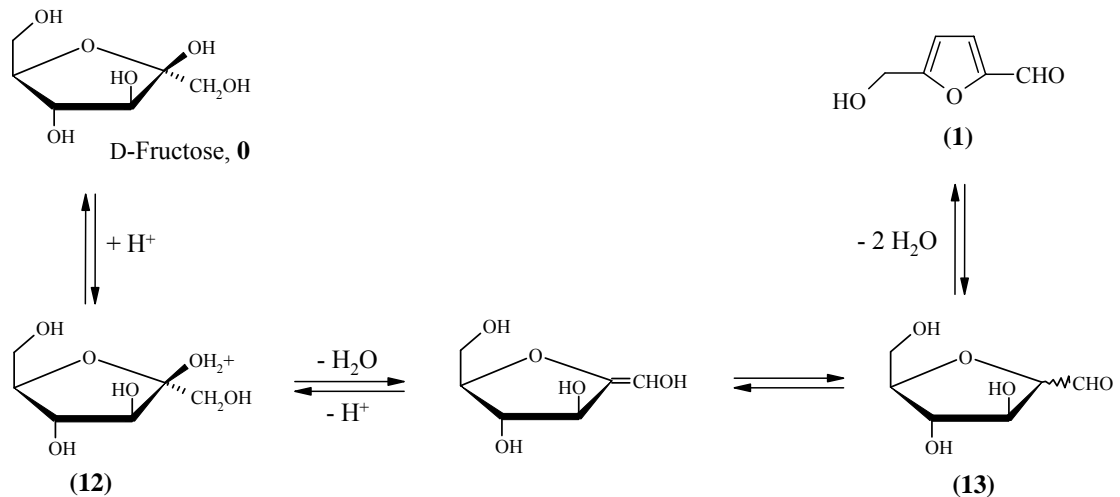


Abb. 2.5.5-1: Die Bildung von HMF nach dem cyclischen Reaktionsmechanismus^[65].

Der alternativ vorgeschlagene, offenkettige Mechanismus (vgl. Abb. 2.5.5-2) führt über keine ionischen Zwischenstufen. Es wird zunächst die 3-Hydroxyl-Gruppe abgespalten und 3-Deoxyhexulose (**14**) gebildet, die nach zweifacher Wasserabspaltung zu HMF cyclisiert.

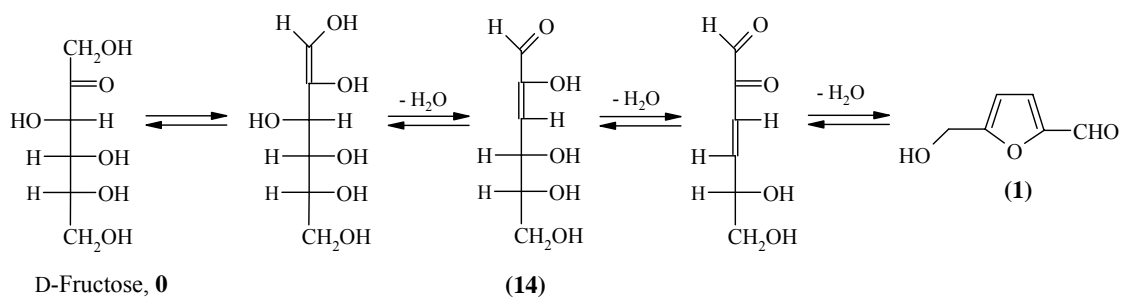
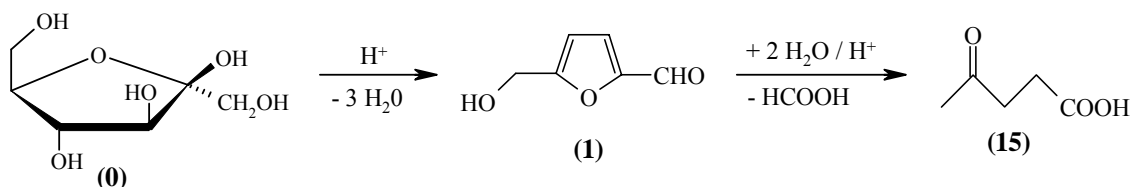


Abb. 2.5.5-2: Die Bildung von HMF nach dem offenkettigen Reaktionsmechanismus^[65].

Kinetische Untersuchungen existieren bisher nur für die Fructosedehydratisierung in schwefelsauren Lösungen. Kuster und van der Baan zeigten, dass der Fructosezerfall sowie die HMF-Bildung nach einer Kinetik erster Ordnung bezüglich der Fructosekonzentration erfolgen^[73]. Deren Experimente zeigten außerdem, dass sich Ameisen- und Lävulinsäure (**15**) in einer Folgereaktion durch säurekatalysierte Hydrolyse des HMFs bilden.



Für diesen Reaktionsschritt ist in der Literatur^[74] folgender Mechanismus zu finden (vgl. Abb. 2.5.5-3):

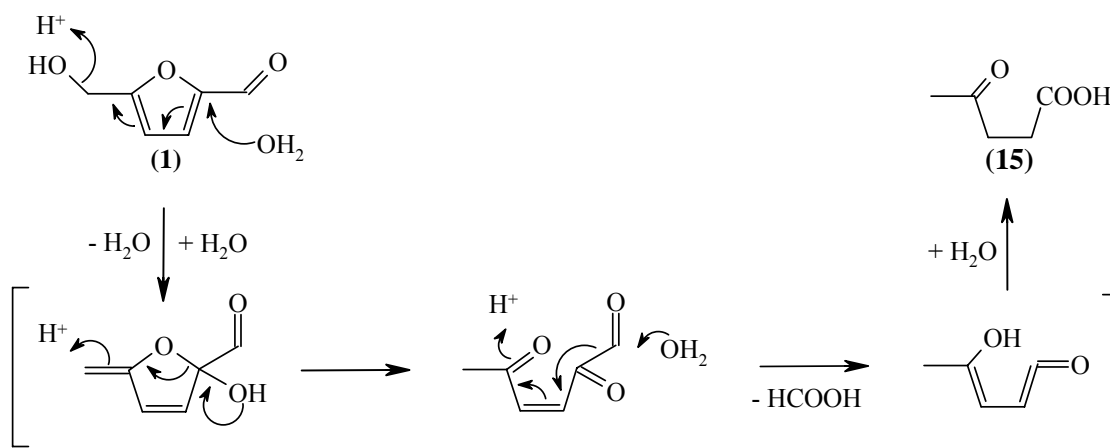


Abb. 2.5.5-3: Mechanismus der säurekatalysierten Hydrolyse von HMF^[74].

Obiger Mechanismus verdeutlicht, dass die Hydrolyse und damit der Zerfall des gewünschten Produktes abhängig von der vorhandenen Wasserkonzentration ist. Kuster ersetzte bei seinen Versuchen einen Teil des Wassers durch Polyethylenglykol, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit der hydrolytischen HMF-Spaltung gedrosselt wurde. Deshalb sind bei Reaktionsführung in rein organischen Lösungsmitteln (zum Beispiel in DMSO) kaum Hydrolyseprodukte zu finden. Als Folge dessen resultierten günstigere Ausbeuten und Selektivitäten bezüglich des gewünschten HMF^[75].

Da sowohl die HMF-Bildung als auch dessen Zerfall säurekatalysiert sind, zeigen ihre Reaktionsgeschwindigkeiten eine mehr oder weniger ausgeprägte *pH*-Wert-Abhängigkeit. Antal untersuchte den Einfluss des *pH*-Wertes auf die Reaktion bei 250 °C, 34,5 MPa und 32 s Verweilzeit^[65]. Unter neutralen Bedingungen betrug die Ausbeute bzgl. HMF 24 %, bei Zusatz von 3 mmol L⁻¹ Schwefelsäure dagegen maximal 55 %. Noch höhere Säurekonzentrationen führten zu einer schnelleren HMF-Hydrolyse und als Folge dessen zu geringeren HMF-Ausbeuten^[65]. Auch die Arbeiten von Kuster und Temmink bei 175 °C zeigten den gleichen Einfluss des *pH*-Wertes^[72].

Zudem konnten sie in ihrer Apparatur mit Säure/Base-Dosierung zeitliche *pH*-Wert-Veränderungen durch in situ gebildete Säuren kompensieren. Ihre Resultate erbrachten, dass keine signifikante Autokatalyse durch entstehende Ameisensäure zu verzeichnen ist.

Glycerinaldehyd (**16**) wird durch eine inverse Aldolreaktion der Fructose gebildet. Dieses reagiert bei unter- und überkritischen Bedingungen jedoch selbst durch Isomerisierung zu Dihydroxyaceton (**17**)^[53,76]. (**16**) und (**17**) bilden durch Dehydratisierung Methylglyoxal (**18**), welches nach einer Benzilsäureumlagerung in Milchsäure (**19**) übergeht^[65,77]. Des Weiteren kann auch Milchsäure unter nah- bis überkritischen Reaktionsbedingungen bei Anwesenheit katalytischer Mengen an Schwefelsäure zu Acrylsäure (**20**) dehydratisieren^[69,78,79]. Das komplexe Reaktionsgeschehen ist in Abb. 2.5.5-4 veranschaulicht.

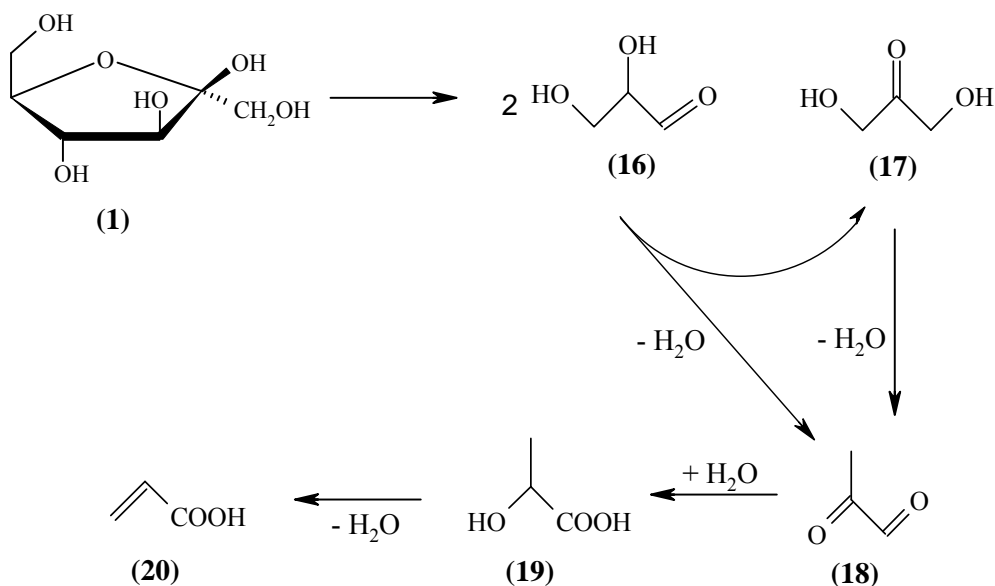


Abb. 2.5.5-4: Reaktionsnetzwerk zur Bildung der C₃-Komponenten.

Furfural entsteht mittels säurekatalysierter Dehydratisierung aus Pentosen, welche neben Formaldehyd nach einer intramolekularen, inversen Aldolreaktion aus Fructose gebildet werden^[65,80]. Es ist selektiv mittels Formaldehyd in HMF transformierbar^[81].

D-Glucose entsteht in geringen Mengen nach der sogenannten Lobry de Bruyn / Alberda van Ekenstein - Isomerisierung aus D-Fructose. Abb. 2.5.5-5 zeigt den Reaktionsmechanismus dieser Umlagerung^[70,82]. Dabei liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Aldose.

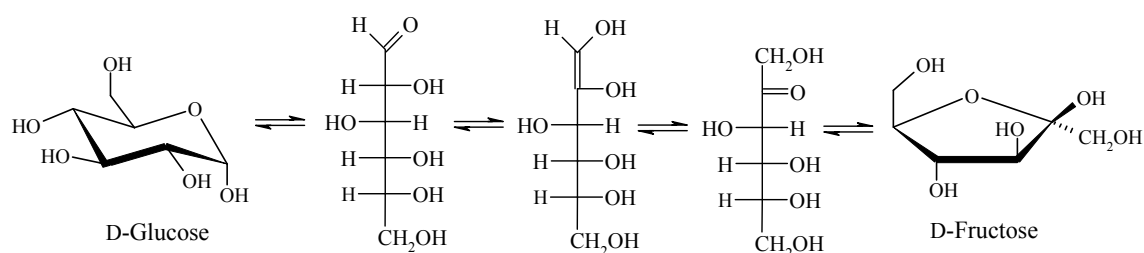
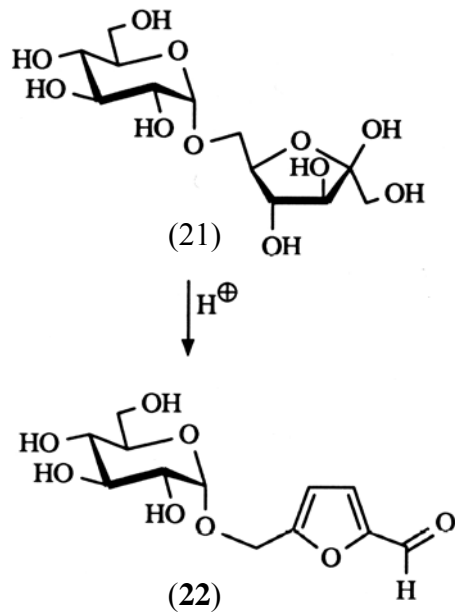


Abb. 2.5.5-5: Lobry de Bruyn / Alberda van Ekenstein Isomerisierung.

Diese zahlreichen, unterschiedlichen Produkte und Zwischenstufen, die während der Reaktion nebeneinander vorliegen, sind in der Lage unterschiedliche Mischpolymere zu bilden, welche in der Literatur als Humin- oder auch als Braunprodukte (aufgrund ihrer Farbe) bezeichnet werden. Hierbei ist es umso wahrscheinlicher, dass durch Kollisionen dieser Spezies Humin-Polymere gebildet werden, je konzentrierter die Reaktionslösung ist^[62]. Es ist jedoch ökonomisch unvorteilhaft, zu stark verdünnte Reaktionslösungen einzusetzen. Des Weiteren sind Humine teils wasserunlöslich und ergeben so in Verfahrensvarianten mit wässrigen Reaktionsmedien ein Feststoffproblem (Verstopfung des Reaktors). Bei alternativer Reaktionsführung in organischen Lösungsmitteln wären die Huminstoffe gelöst und dementsprechend weniger problematisch.

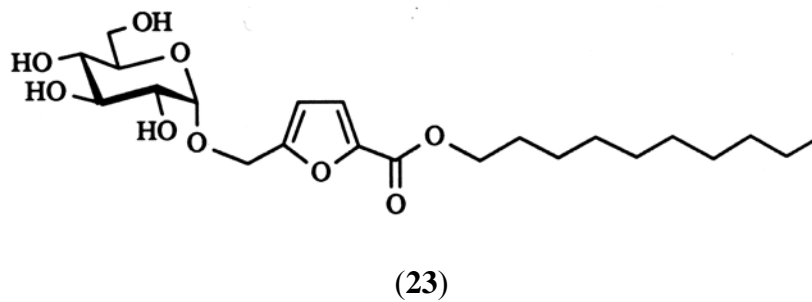
2.5.6 Mechanismus der Palatinosedehydratisierung

Der Fructoserest der Isomaltulose (Palatinose, D-Glucopyranosyl- $\alpha(1\rightarrow6)$ -D-fructofuranose, **21**) dehydratisiert nach dem gleichen Mechanismus wie das isolierte Fructosemolekül. Hierbei verbleibt allerdings der Glucoserest der Palatinose unverändert und ist glycosidisch an das HMF gebunden. Das resultierende Molekül wird α -GMF (α -Glucosyloxymethylfurfural, **22**) genannt (Abb. 2.5.6-1).

Abb. 2.5.6-1: Bildung von α -GMF aus Palatinose.

GMF ist in befriedigender Ausbeute in DMSO unter Verwendung stark saurer Ionenaustauscher aus Isomaltulose zu erhalten. Ein kontinuierlicher Prozess ist bereits von der Südzucker AG patentiert^[83].

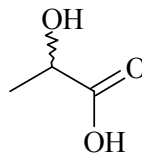
Eine Mögliche Anwendung für GMF wäre nach Veresterung mit Fettsäuren die Verwendung als oberflächenaktive Substanzen (23).



2.6 Milchsäure

2.6.1 Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten der Milchsäure

Milchsäure ist in konzentrierter Form eine klare, farblose bis schwach gelbliche, sirupdicke, ätzende, hygroskopische und fast geruchlose Flüssigkeit, die in verdünnter Lösung angenehm sauer schmeckt. Sie ist gut löslich in Wasser, Alkohol und Ether, schwer löslich in Chloroform. Durch Destillation unter vermindertem Druck (122 °C, 27 hPa) erhält man wasserfreie Milchsäure. Die Schmelztemperaturen von links- und rechtsdrehender Milchsäure liegen bei 25 °C, die des Racemats bei 17 °C. Unterhalb der Schmelztemperatur bilden sich farblose, leicht zerfließliche Kristalle^[84]. Die in saurer Milch weit verbreitete DL-Milchsäure enthält zwei spiegelbildliche Isomere. Während die linksdrehende L(+)-Milchsäure vorwiegend beim mikrobiologischen Abbau von Traubenzucker entsteht, kommt die rechtsdrehende D(-)-Milchsäure im Blut, in der Muskulatur und in den Organen der Tiere und Menschen vor.



DL-Milchsäure

Betrachtet man die oben stehende Strukturformel der Milchsäure, so erkennt man als funktionelle Gruppen eine Carboxy- sowie eine Hydroxy-Gruppe. Des Weiteren weist die Verbindung am C2-Kohlenstoff ein chirales Zentrum auf. Einige wichtige Reaktionsmöglichkeiten der Milchsäure sind:

- Veresterung zu Di- oder Polymeren,
- Veresterung mit kurz- oder langkettigen Alkoholen,
- Reduktion zu 1,2-Propandiol,
- Polymerisation zu Polylactid (nur enantiomerenreine Milchsäure).

Prinzipiell kann man die Anwendungsgebiete für Milchsäure in drei Bereiche einteilen: Lebensmittelindustrie, Pharmaanwendungen und Industrieapplikationen^[85]. Die Hauptfunktion der Milchsäure in Lebensmitteln ist Geschmacksgebung (mild säuerlich), *pH*-Regulierung und Konservierung. Pharmaanwendungen sind u. a. Calciumpräparate und Dialyseprodukte sowie Copolymere zur kontrollierten Wirkstoffabgabe (controlled drug release). Weiterhin werden Milchsäuresalze in Haut- und Haarpflegemitteln eingesetzt. In der Industrie kommen Milchsäure bzw. deren Derivate in Elektro-, Reinigungs- und Druckerfarbenanwendungen zum Einsatz. Polymilchsäure (poly lactic acid, PLA) dient als biologisch abbaubarer Kunststoff.

Enantiomerenreine Lactate sind relativ günstige Materialien zur chiralen Synthese optisch aktiver Pharmaka bzw. Agrochemikalien. Sie können demnach den „chiralen Pool“ erweitern und zur Entwicklung neuer aktiven Substanzen beitragen. Mögliche Reaktionen hierbei sind:

- Halogenierung der Milchsäureester zu enantiomerenreinen 2-Chloro-propionaten,
- Acylierung der OH-Gruppe mit Essigsäureanhydrid,
- Reduktion (nach vorherigem Schutz der OH-Gruppe) zu Propandiolderivaten,
- Alkylierung bzw. Arylierung unter Bildung der entsprechenden Ether,
- Amidierung bzw. Umsetzung der Milchsäureester zu Amiden.

2.6.2 Herstellung der Milchsäure

Fermentative Herstellung^[86]

2003 betrug die Weltjahresproduktion an reiner Milchsäure ca. 100.000 t^[87], wobei weitgehend alle Produktionsverfahren auf der fermentativen Herstellung beruhen. Diese erfolgt nach dem Prinzip der milchsauren Vergärung mit Mikroorganismen. Als Rohstoffe dienen Hexosen oder Verbindungen die leicht enzymatisch zu Maltose und später zu Hexosen gespalten werden können wie z. B. Stärke, Melassen oder Molken. Des Weiteren werden Proteine, Phosphate und Ammoniumsalze als Nährstoffe für die

verwendeten Lactobakterien zugesetzt. Der Einsatz von Puffern sowie der Ausschluss von Sauerstoff ist ebenfalls von hoher Bedeutung. Die Fermentation findet in Edelstahlreaktoren mit einer Größe von 50-100 m³ innerhalb von 2-8 Tagen bei einem *pH*-Wert von 5,5 bis 6,5 statt. Durch die Zugabe von Milchsäurebakterienkulturen vergärt die Maltose bei 37-50 °C über Glucose als Zwischenprodukt in mehreren Schritten zur DL-Milchsäure. Da die Milchsäurebakterien im sauren Medium ihre Tätigkeit einstellen, wird die entstehende Milchsäure durch die kontinuierliche Zugabe von Calciumcarbonat neutralisiert.

Der Gärungsvorgang entspricht in weiten Teilen der Glycolyse, dem Zuckerabbau im menschlichen Stoffwechsel. Verwendet man spezielle Bakterienkulturen, lassen sich auch reine Formen von links- oder rechtsdrehender Milchsäure gewinnen (homofermentative Darstellung). Die Ausbeuten betragen zwischen 85-95 %. Verunreinigungen wie Essig- oder Propionsäure entstehen nur in geringen Mengen von maximal 0,5 %. Zur Reinigung des Produktes wird die Lösung auf 70 °C erwärmt und anschließend mit Schwefelsäure auf *pH* 1,8 angesäuert wobei CaSO₄ (Gips) anfällt. Nach einer Aktivkohlefiltration wird die Milchsäurelösung mit einem Ionenaustauscher behandelt und schließlich auf 80 % aufkonzentriert. Eventuell wird eine oxidative Behandlung mit Wasserstoffperoxid durchgeführt um Geruch und Geschmack zu verbessern. Für medizinische Zwecke wird die erhaltene Lösung durch Flüssig-Flüssig-Extraktion, Veresterung mit anschließender Hydrolyse oder Umkehrosmose weiter gereinigt.

Chemische Herstellung^[86]

Milchsäure kann auch auf chemischen Wege gewonnen werden. Die verwendete Methode basiert auf der Reaktion von Acetaldehyd mit Blausäure und anschließender Hydrolyse des erhaltenen Lactonitrils. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Reaktion von Acetaldehyd mit Kohlenmonoxid und Wasser bei hohen Drücken und der Verwendung von Schwefelsäure oder Nickeliodid als Katalysator. Diese sind jedoch weitgehend von der biotechnologischen Produktionsprozessen ersetzt worden. Milchsäure bildet sich weiterhin durch den basenkatalysierten Abbau von Zucker, der im folgenden Kapitel erläutert wird.

2.6.3 Mechanismus des basenkatalysierten Glucoseabbaus

Es wurden bereits Mitte letzten Jahrhunderts Untersuchungen zum Mechanismus der Umwandlung von Glucose zu Milchsäure gemacht. Dabei wurde eine ^{14}C -markierte Glucose-Lösung mit Alkalien behandelt und die Umsetzung Schritt für Schritt verfolgt. Der Mechanismus der Reaktion ist in Abb. 2.6.3-1 skizziert:

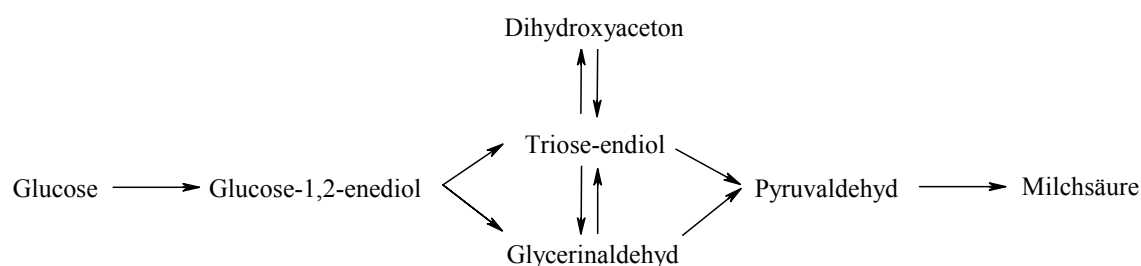


Abb. 2.6.3-1: Reaktionsschema der alkalikatalysierten Umsetzung von Glucose zu Milchsäure^[88].

Wie man erkennen kann wird Glucose zunächst enolisiert und anschließend in Allylstellung gespalten (Doppelbindungsregel). Als Zwischenprodukte erhält man Glycerinaldehyd und ein Triose-endiol, die über eine Lobry de Bruyn / Alberda van Ekenstein-Umlagerung mit Dihydroxyaceton im Gleichgewicht stehen. Über die Dehydratisierung von Glycerinaldehyd bzw. des Endiols entsteht Pyruvaldehyd. Diese Zwischenstufe bildet über eine Wasseranlagerung mit anschließender Benzilsäureumlagerung Milchsäure.

Der alkalische Abbau von Hexosen führt jedoch nicht selektiv zu Milchsäure, wobei diese das Hauptprodukt darstellt ($S \approx 25\% \text{ mol mol}^{-1}$). Qualitative Untersuchungen ergeben, dass ein großes Produktspektrum an weiteren organischen Säuren und deren Derivate entstehen^[89]. Tab. 2.6.3-1 zeigt das Produktspektrum des alkalischen Abbaus der Glucose.

Tab. 2.6.3-1: Alkalischer Glucoseabbau. Reaktionsbedingungen: 1,8 Gew.-% Glucose in Wasser, äquimolare Mengen Ca(OH)_2 , 100 °C^[89].

Kohlenstoffzahl	Säure	Selektivität / % (mol mol ⁻¹)
C ₂	Glykolsäure	2,7
C ₃	Milchsäure	24,9
	Glycerinsäure	0,7
C ₄	2-Methylglycerinsäure	3,9
	3-Desoxytetrosulose	6,9
	2-Desoxytetrosulose	0,4
C ₅	3-Desoxy- <i>erythro</i> -pentosulose	1,7
	2-Desoxypentosulose	0,7
	3-Desoxy- <i>threo</i> -pentosulose	2,9
C ₆	2-Methylribonic acid	5,5
	Glucometasaccharinsäure	8,3
	Glucoisosaccarinsäure	2,5

2.6.4 Umsetzung von Milchsäure in SCW

Wie bereits in Kap. 2.5.5 erwähnt, entsteht bei der Umsetzung von Hexosen in nah- und überkritischem Wasser nur sehr wenig Milchsäure, das Hauptprodukt ist HMF. Höhere Ausbeuten an Milchsäure sind nur durch den Einsatz von Triosen erhältlich^[90]. Mit dem Ziel der Umsetzung von Milchsäure zu Acrylsäure in SCW befassten sich bereits zwei Forschungsgruppen. Dabei werden Ausbeuten von etwa 45^[78] bzw. 58 %^[79] unter Einsatz von Natriumhydrogensulfat als Katalysator erreicht. Abb. 2.6.4-1 zeigt das Reaktionsnetzwerk der Milchsäureumsetzung in SCW.

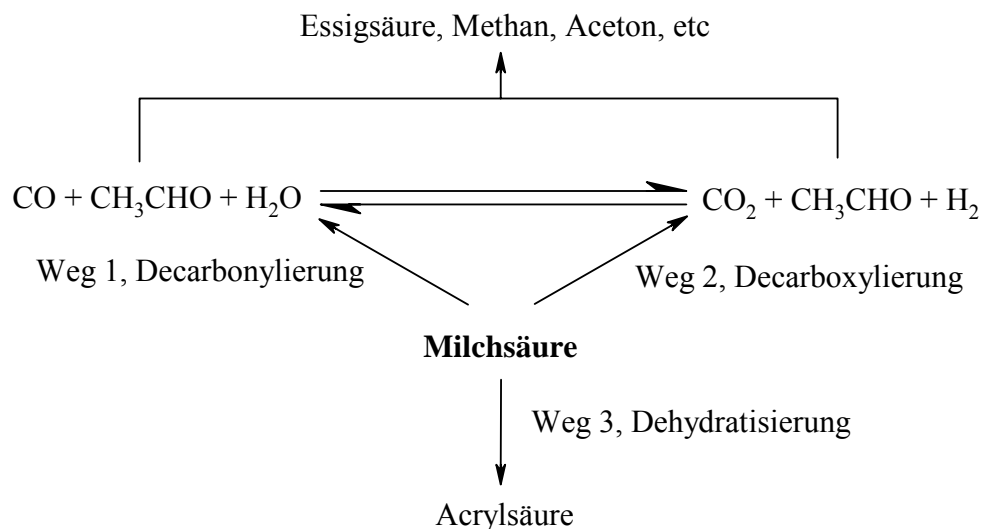


Abb. 2.6.4-1: Reaktionsnetzwerk der Umsetzung von Milchsäure in SCW^[79].

3 Experimenteller Teil

3.1 Dichtemessung und Bestimmung der Phasengleichgewichte

Alle Untersuchungen zur Dichtemessung und zur Bestimmung der Phasengleichgewichte wurden in einer Sichtzelle aus korrosionsbeständigem Inconel 625 mit einem Innenvolumen von ca. 32 mL durchgeführt. Die zylindrische Bohrung ist mit zwei Saphirfenstern verschlossen, welche durch Graphitringe abgedichtet sind. Dies gestattet eine visuelle Beobachtung der Vorgänge im Zellinneren. Die Zelle wird über vier im Mantel gleichmäßig verteilte Heizpatronen temperiert. Die Temperaturmessung erfolgt durch ein Thermoelement im Inneren der Zelle. Eine Spindelpresse wird zur Förderung der Komponenten und zur Druckerzeugung eingesetzt. Diese muss wie die Sichtzelle über eine Vakuumpumpe vor Versuchsbeginn evakuiert werden. Der Hub dieser Spindelpresse wurde zu 0,365 mL pro Umdrehung bestimmt. Die Durchmischung der Lösungen wird von einem Magnetstab aus einer Al-Ni-Co-Legierung bewerkstelligt, welcher durch einen unterhalb der Messzelle angebrachten Magnetrührer in Bewegung versetzt werden kann. Der Magnet kann bis zu Temperaturen von 450 °C eingesetzt werden. Durch eine Ummantelung aus Inconel 625 wird er vor Korrosion geschützt. In Abb. 3.1-1 ist schematisch die Sichtzellenapparatur mit ihren Komponenten dargestellt.

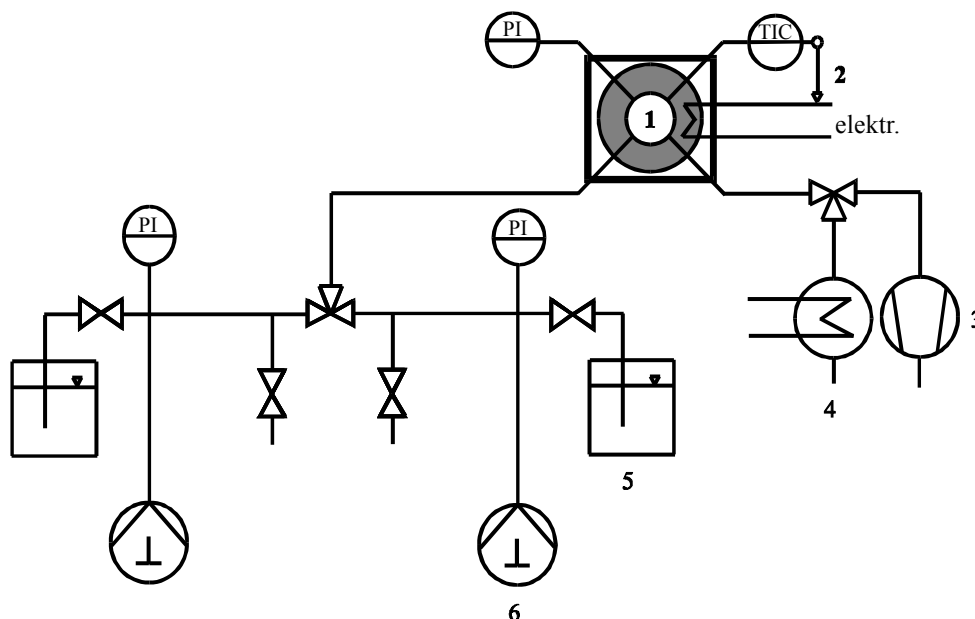


Abb. 3.1-1: Die Sichtzellenapparatur zur Messung von Phasengleichgewichten und Dichten für flüssige Stoffe und flüssige mischbare / nicht mischbare Mischungen. 1 Innenraum der Sichtzelle; 2 elektrischer Temperaturregelkreis; 3 Vakuumpumpe; 4 Probenkühler und Kondensatsabscheider; 5 Vorratsgefäß für Wasser oder Mischung; 6 Spindelpresse.

Da das Innenvolumen der Zelle druck- und temperaturabhängig ist, muss die Sichtzelle vor der Dichtemessung zunächst kalibriert werden. Dies erfolgt mit reinem Wasser als Referenzsubstanz, da von diesem Medium Dichten in einem großen Temperatur- und Druckbereich aus der Literatur^[91] entnommen werden können. Die Ergebnisse der Kalibrierung sind in Kap. 8.1 dargestellt.

Zu Beginn der Messung werden alle Anlagenteile evakuiert. Danach wird die Spindelpresse mit der Mischung aus dem Vorratsgefäß gefüllt. Nun wird ein Teil des zu untersuchenden Mediums aus der Spindelpresse in die Sichtzelle gefördert und auf die erwünschte Temperatur erhitzt. Ist die Zieltemperatur erreicht, wird der Druck durch langsames Nachdosieren der Lösung bis auf 35 MPa erhöht und für eine Stunde konstant gehalten. Danach wird die Zelle entleert und für genau zwei Minuten erneut evakuiert. Die Zelle ist nun für die Messung vorbereitet. Über die Spindelpresse wird das Lösungsmittel bis zum Startdruck von etwa 5 MPa eingebracht. Ist die gewünschte Messtemperatur erneut erreicht und konstant, kann bis zum nächsten Druckmesspunkt weitere Mischung zugegeben werden, so dass der Druckbereich von 5 bis 35 MPa in Schritten von ca. 3 MPa durchlaufen wird. Aus der Umdrehungszahl der Spindelpresse ist nun das eingebrachte Flüssigkeitsvolumen V_m und aus dem vorher durch Kalibration erhaltenen virtuellen Volumen der Zelle $V_{virtuell}$ ^[92] die Dichte der Mischung zu berechnen (Gl. 3-1):

$$\rho_{p,T} = \frac{\rho_{STP} \cdot V_M}{V_{virtuell}} \quad (3-1)$$

$V_{virtuell}$: Virtuelles Volumen der Sichtzelle bei p und T / cm^3

V_M : über die Umdrehungszahl gemessenes, eindosiertes Volumen der Mischung bei 25 °C und 0,1 MPa / cm^3

ρ_{STP} : Dichte der Mischung bei 25 °C und 0,1 MPa / g cm^{-3}

$\rho_{p,T}$: Dichte der Mischung bei p und T / g cm^{-3}

3.2 Die Strömungsrohrapparaturen

Das unter Standardbedingungen homogene Reaktionsmedium wird aus einem Vorratsbehälter in den Reaktor gefördert. Da dieses einphasig bleiben soll, muss ein Druck erzeugt werden, der größer ist als der Dampfdruck der Flüssigkeit bei der

Reaktionstemperatur. Dieser Druck kann gegen ein Überströmventil bzw. gegen ein Nadelventil aufgebaut und mit diesem gesteuert werden. Zur Druckerzeugung und Förderung des Reaktionsmediums werden HPLC-Pumpen bzw. Membranpumpen verwendet. Dabei ist die maximale Förderleistung der Pumpe bei der Reaktor-dimensionierung zu berücksichtigen. Der zu untersuchende Verweilzeitbereich soll im Sekunden- bis Minutenbereich liegen. Mit der Vorgabe, maximal 10 mL min^{-1} mit der HPLC-Pumpe, bzw. 30 mL min^{-1} mit der Membranpumpe fördern zu können, wurden folgende Strömungsrohrreaktoren dimensioniert (s. Tab. 3.2-1).

Tab. 3.2-1: Dimensionierung der Reaktoren.

	Länge l / mm	Durchmesser d_i / mm	Volumen V_R / cm^3	spez. Austauschfläche $a / \text{m}^2 \text{m}^{-3}$	Verweilzeit τ / s
Reaktor 1	400	0,5	0,078	800	0,5...10
Reaktor 2	710	2,0	2,231	200	10...180
Reaktor 3	2530	2,0	7,948	200	60...600
Reaktor 4	740	3,0	5,231	133	1,5...180

Die Verweilzeit der Reaktionslösung im Reaktor kann durch Gl. 3.2-1 berechnet werden.

$$\tau = \frac{V_R \cdot \rho_{\text{Reaktor}}}{\dot{V} \cdot \rho_{\text{STP}}} \quad (3.2-1)$$

τ : hydrodynamische Verweilzeit / s

V_R : Reaktorvolumen / cm^3

\dot{V} : Volumenstrom / $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$

ρ_{Reaktor} : spez. Dichte des Lösungsmittels unter Reaktionsbedingungen / g cm^{-3}

ρ_{STP} : spez. Dichte des Lösungsmittels unter Standardbedingungen / g cm^{-3}

Reaktoren 1 bis 3 sind als Doppelrohrwärmeaustauscher konzipiert und mit einem flüssigen Wärmeträger (Marlotherm SH[®]) bis 300°C beheizbar. Erhitzt wird dieses Wärmeträgeröl in einem externen Thermostat mit einer elektrischen Heizung. Direkt nach dem Reaktor muss das Reaktionsmedium möglichst schnell abgekühlt werden. Hierzu wird ein Doppelrohrwärmeaustauscher, der mit Brauchwasser ($T \approx 15^\circ\text{C}$) betrieben wird, dem Reaktor nachgeschaltet. Das Innenvolumen des Wärmeaustauschers beträgt $1,25 \text{ cm}^3$ (2 mm Innendurchmesser, 400 mm Länge).

Nach dem Entspannen des Reaktionsmediums auf Umgebungsdruck im Überströmventil ermöglicht ein Dreiwegehahn das Umschalten zwischen Probennahme und Abfallbehälter. Abb. 3.2-1 zeigt ein Foto dieser Strömungsrohrapparatur.

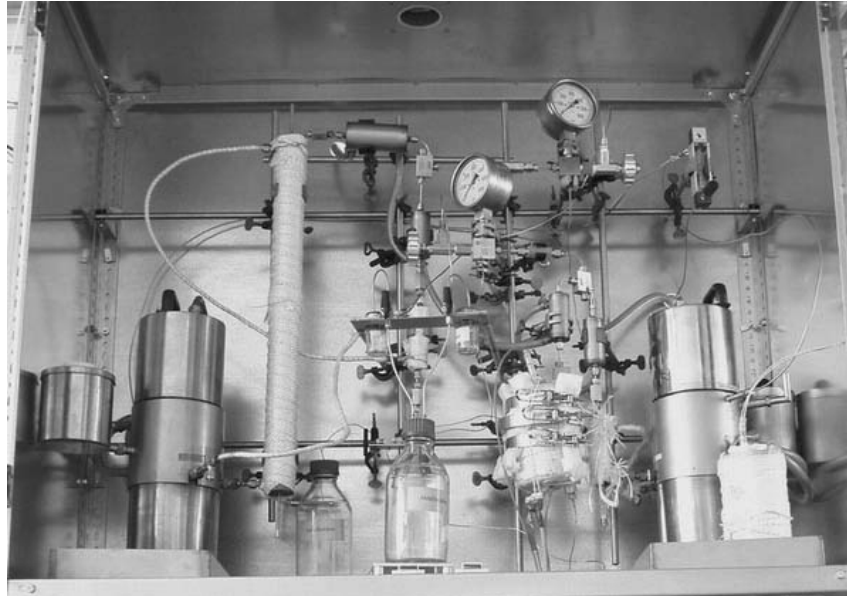


Abb. 3.2-1: Foto der Strömungsrohrapparatur 1.
Die Pumpen und Temperaturregler befinden sich nicht im Bildausschnitt.

Reaktor 4 ist in einen Aluminiumblock eingebettet, welcher durch Heizpatronen elektrisch beheizt wird. Hierbei sind Reaktortemperaturen bis 450 °C realisierbar. In Abb. 3.2-2 ist eine Zeichnung der konstruierten Strömungsrohrapparatur für Reaktor 4 dargestellt.

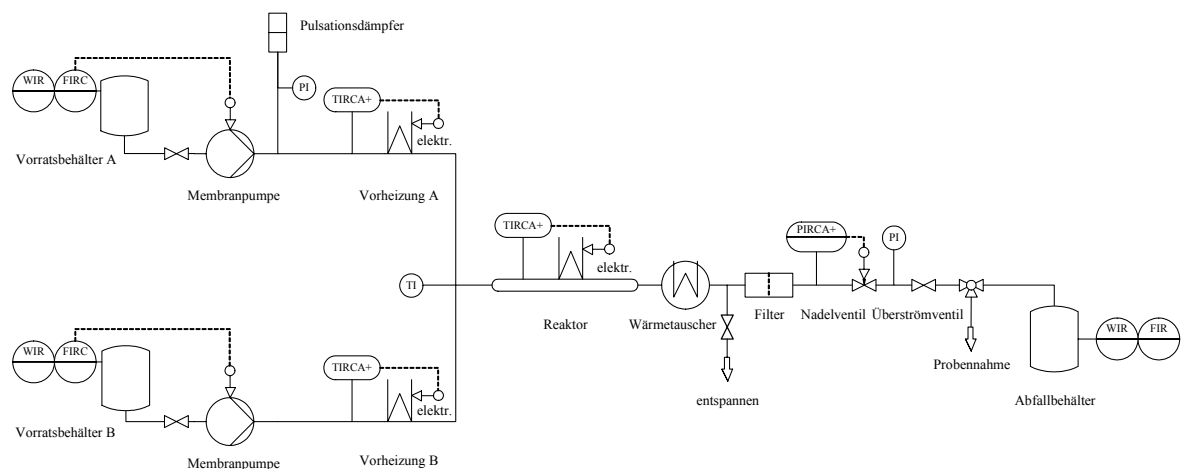


Abb. 3.2-2: Fließbild der Strömungsrohrapparatur 2.

3.3 Durchführung der Dehydratisierungsversuche

Ansetzen der Reaktionslösung in Aceton/Wasser

Aufgrund der schlechten Löslichkeit von D-Fructose in Aceton ist folgende Prozedur notwendig:

Es werden zuerst 10,0 g (55,5 mmol) Fructose abgewogen, in etwa 50 mL Wasser gelöst und in einen 100 mL Messkolben gegeben. Dazu kommt die berechnete Menge 1 M Schwefelsäure, die mittels einer Messpipette ebenfalls in den Kolben gegeben wird welcher sodann mit Wasser aufzufüllen ist. Der Inhalt des 100 mL Kolbens wird in einen 1 L Messkolben überführt und mit Aceton aufgefüllt. Die Volumenkontraktion wird dabei vernachlässigt und man erhält somit nach dieser Methode die erwünschte Reaktionslösung mit der Fructosekonzentration 10 g L^{-1} und definierter Säurekonzentration in Aceton/Wasser (90:10 L L^{-1}).

Ansetzen der Reaktionslösung in Methanol und Essigsäure

In diesem Fall werden zunächst 10,0 g (55,5 mmol) Fructose abgewogen und mit etwa 200 mL des entsprechenden Lösungsmittels unter Rühren und leicht erhöhter Temperatur gelöst. Dies ist notwendig, da sich die Fructose in Methanol bzw. Essigsäure deutlich langsamer löst als in Wasser. Im Anschluss daran wird diese Lösung in einen 1 L Messkolben gegeben, die berechnete Menge an 1 M Schwefelsäure dazugegeben und auf 1 L mit dem entsprechenden Lösungsmittel aufgefüllt.

Ansetzen der Reaktionslösung in Wasser

Aufgrund der guten Löslichkeit der Kohlenhydrate und Salze in Wasser ist keine spezielle Prozedur notwendig.

Experimentelle Durchführung der Dehydratisierungsversuche

Die Reaktionstemperatur wird am Regler des Thermostaten und die Verweilzeit durch den Volumenstrom der Pumpe eingestellt. Der Prozessdruck wird am Überströmventil

bzw. Nadelventil eingestellt und kann dort manuell bzw. elektronisch nachgeregelt werden. Nach etwa 15 Minuten ist das Wärmeträgeröl auf Reaktionstemperatur. Der elektrisch beheizte Reaktor 4 hat ebenfalls innerhalb dieser Zeit Reaktionstemperatur. Um von einem stationären Zustand der Strömungsrohrapparaturen auszugehen, muss das Anlagenvolumen 5-mal durchströmt werden. Daraus ergeben sich je nach eingestelltem Volumenstrom Stationärzeiten von 4 bis 100 Minuten je Messung. Die Probenahme von etwa 20 mL Reaktionslösung erfolgt wie in Kap. 3.2 beschrieben. Die Proben wurden bis zur Analyse für kurze Zeit unter Kühlung bei 2 °C aufbewahrt.

3.4 Durchführung der Analysen

Bei nicht-wässrigen Reaktionsmedien wurde die Probe zunächst 1:1 mit Wasser verdünnt um die empfindliche Chromatographiesäule der HPLC vor übermäßiger Belastung durch das organische Lösungsmittel zu schützen. Zusätzlich wurde jede Probe 15 min über einem sauren Ionenaustauscher (Amberlite IR-120 H⁺) gerührt, um die Säule vor Kontamination mit Schwermetallionen (Reaktormaterial, Katalysatoren), welche das Säulenmaterial irreversibel belegen, zu schützen. Diese Probenvorbereitungsprozedur wurde bereits zuvor angewendet^[101] und es wurde gezeigt, dass sich dadurch die Zusammensetzung der Probe nicht ändert.

Der Aufbau und die Betriebsparameter des HPLC-Systems seien im Folgenden kurz erläutert. Als Eluent wird 2 mM Schwefelsäure, welche durch Verdünnen mit deionisiertem, bidestilliertem Wasser angesetzt wird, verwendet. Nach dem Durchströmen eines Entgasers, der die gelösten Gase entfernt, wird der Eluent mit einem Fluss von 0,5 mL min⁻¹ und einem Druck von ca. 9,1 MPa durch das Trennsystem gefördert. Die Kationenaustauschersäule in H⁺-Form ION-300 der Firma Interaction Chromatography trennt via Ionenausschlusschromatographie Kohlenhydrate, organische Säuren, niedere Alkohole und viele andere organische Verbindungen^[93]. Mit steigender Temperatur nehmen dabei die Retentionszeiten ab und die Trennleistung der HPLC-Säule nimmt zu. Deshalb sorgt ein Säulenofen für eine erhöhte und konstante Säulentemperatur^[94,95]. Zahlreiche Chromatogramme problemspezifischer Standardmischungen erbrachten, dass bei einer Temperatur von 50 °C eine optimale Trennung erreicht ist. Ein Differential-Ablenkungs-Refraktometer (RI-Detektor) wird zur Detektion eingesetzt.

Dieses ist in Abb. 3.4-1 schematisch dargestellt. Der RI-Detektor besitzt neben der Fähigkeit alle relevanten Komponenten zu detektieren auch eine hohe Empfindlichkeit und eine sehr gute Linearität über einen großen Konzentrationsbereich^[96,97]. Da Brechungsindizes im Allgemeinen stark von der Temperatur abhängen, wird die Messzelle des RI-Detektors sehr genau auf 40 °C temperiert.

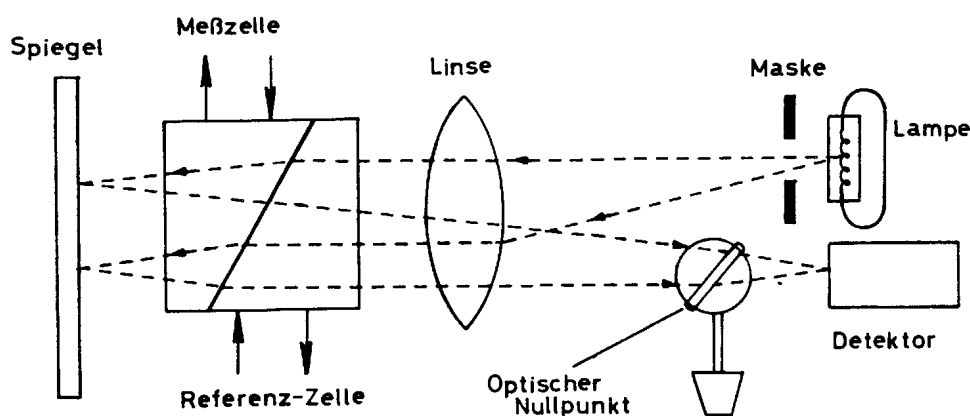


Abb. 3.4-1: Schematische Darstellung eines Ablenkungs-Refraktometers^[98].

Die Probenschleife mit 20 µl Injektionsvolumen deckt den erforderlichen Konzentrationsbereich von 0,05 bis 10 g L⁻¹ optimal ab. Innerhalb des oben genannten Konzentrationsbereiches wurde die HPLC für die in Tab. 3.4-1 aufgelisteten Substanzen kalibriert.

Tab. 3.4-1: Retentionszeiten der kalibrierten Substanzen.

Retentionszeit / min	Analyt
8,8	Isomaltulose (Palatinose)
11,3	D-Glucose
12,3	D-Fructose
14,4	Glycerinaldehyd
15,4	Methylglyoxal (Pyruvaldehyd)
16,2	DL-Milchsäure
17,4	Dihydroxyaceton
20,1	α-Glucosyloxymethylfurfural (α-GMF)
21,5	Lävulinsäure
42,8	5-Hydroxymethylfurfural (HMF)
62,0	Furfural
70,6	5-Methoxymethylfurfural (MMF)

Die Peakidentifizierung via Retentionszeiten erfolgte durch Vergleich mit Reinstsubstanzen und Vergleich mit Literaturangaben. Zur quantitativen Bestimmung der Substanzen, welche teilweise nicht vollständig getrennt wurden, erfolgte die Auswertung nach der Peakhöhe, ansonsten nach der Peakfläche (HMF, MMF).

In folgender Abb. 3.4-2 ist das Chromatogramm einer wässrigen Referenzprobe dargestellt, die das typische Produktspektrum der Fructosedehydratisierung wiedergibt.

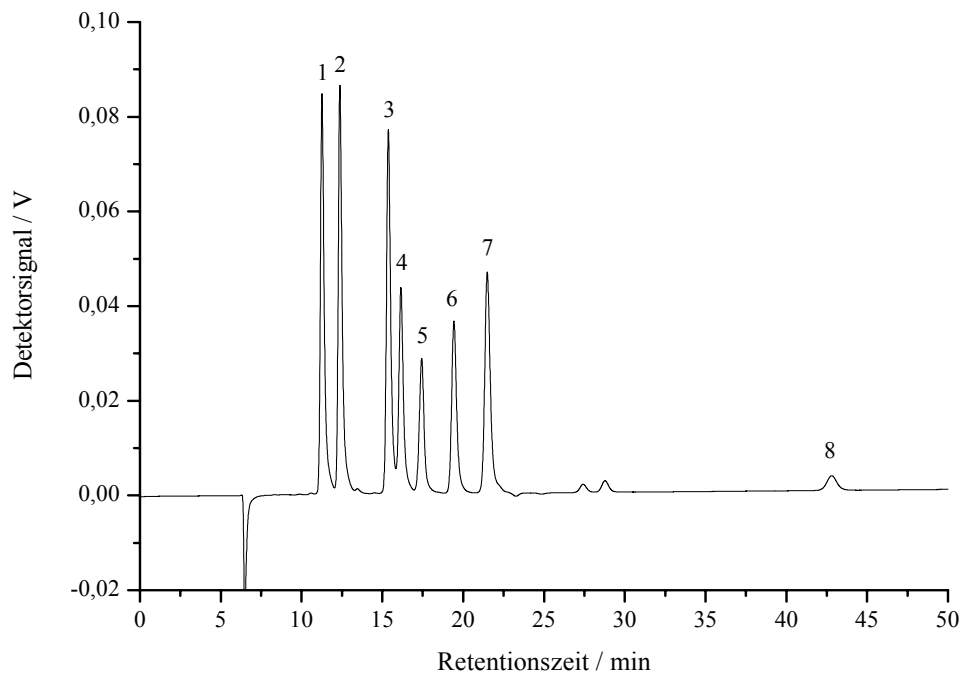


Abb. 3.4-2: Das Chromatogramm einer Referenzprobe. Die Peaks sind folgenden Substanzen zugeordnet: (1) Glucose, (2) Fructose, (3) Methylglyoxal, (4) DL-Milchsäure, (5) Dihydroxyacetone, (6) Essigsäure, (7) Lävulinsäure und (8) HMF.

Weitere Chromatogramme sowie eine Geräteliste mit Herstellerangaben sind in Kap. 8.1 dargestellt.

3.5 Auswertung der Analysenergebnisse

Zur Beschreibung der Reaktionen im Reaktionsnetzwerk dienen die dimensionslosen Größen Umsatz, Selektivität und Ausbeute, welche sich aus den via HPLC ermittelten Konzentrationen der Reaktanten wie folgt ermitteln lassen:

Der Umsatz U_i ist in Gl. 3.5-1 definiert. Er bezieht sich auf das Edukt i und ist ein Maß für die Vollständigkeit der Reaktion.

$$U_i / \% (\text{mol mol}^{-1}) = \frac{c_0(i) - c(i)}{c_0(i)} \cdot 100 \quad (3.5-1)$$

U_i : Umsatzgrad des Eduktes i / % (mol mol⁻¹)

c_0 : Anfangskonzentration des Eduktes i / mol L⁻¹

c : Endkonzentrationen des Eduktes i / mol L⁻¹

Die Ausbeute A_j (Gl. 3.5-2) ist ein Maß für die Bildung eines bestimmten Produkts unabhängig vom Umsatzgrad des Eduktes. Die Kohlenstoffausbeute A_j^C (s. Gl. 3.5-3) bezieht sich im Gegensatz zur Ausbeute A_j nicht auf die stöchiometrischen Koeffizienten, sondern auf die Anzahl Kohlenstoffatome in Edukt und Produkt. Sie ist bei der Möglichkeit, dass aus einem Molekül Edukt mehrere Moleküle unterschiedlicher Produkte entstehen, ein aussagekräftigeres Maß für den (Kohlenstoff-)Ausnutzungsgrad der Einsatzstoffe.

$$A_j / \% (\text{mol mol}^{-1}) = \frac{\nu_i}{\nu_j} \frac{c(j) - c_0(j)}{c_0(i)} \cdot 100 \quad (3.5-2)$$

$$A_j^C / \% (\text{mol mol}^{-1}) = \frac{N_j^C}{N_i^C} \frac{c(j) - c_0(j)}{c_0(i)} \cdot 100 \quad (3.5-3)$$

A_j : Ausbeute des Produktes j / % (mol mol⁻¹)

A_j^C : Kohlenstoff-(C)-Ausbeute bezüglich Produkt j / % (mol mol⁻¹)

ν : stöchiometrische Koeffizienten / -

N^C : Anzahl der Kohlenstoffatome pro Formeleinheit / -

Gl. 3.5-4 definiert die (integrale) Selektivität S_j , die das Produktverhältnis einer Reaktion zu allen konkurrierenden Reaktionen beschreibt.

$$S_j / \% = \frac{\nu_i}{\nu_j} \frac{c(j) - c_0(j)}{c_0(i) - c(i)} = \frac{\nu_i}{\nu_j} \frac{A_j}{U_i} \cdot 100 \quad (3.5-4)$$

S_j : (integrale) Selektivität bezüglich Produkt j / %

Ersetzt man die Ausbeute A mit der Kohlenstoffausbeute A^C , so erhält man Gl. 3.5-5, welche die (integrale) Kohlenstoffselektivität definiert.

$$S_j^C / \% = \frac{A_j^C}{U_i} \cdot 100 \quad (3.5-5)$$

S_j^C : (integrale) Kohlenstoffselektivität bezüglich Produkt j / %

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Herstellung von 5-Hydroxymethylfurfural

Die Motivation zur Optimierung der Synthese von HMF galt der Untersuchung, in wie weit der Einsatz organischer Lösungsmittel im unter- bzw. überkritischem Zustand Vorteile bezüglich der Reaktionsführung und/oder der Ausbeute bezüglich HMF bringt. Dabei wurden als Reaktionsmedien Aceton, Methanol und Essigsäure eingesetzt. Zusätzlich wurden eigene Messungen in SCW durchgeführt, um einige Ergebnisse aus der Literatur überprüfen zu können. Als Edukt wurde weitgehend Fructose verwendet, teils auch andere Zucker wie Glucose, Saccharose und Inulin. Nachstehend werden nun die Ergebnisse der Reaktionsführung in scAceton, scMethanol, scEssigsäure und SCW vorgestellt.

4.1.1 Aceton als Reaktionsmedium

4.1.1.1 Lösungsmiteleeigenschaften

Löslichkeit

Fructose ist mit insgesamt sechs OH-Gruppen ein äußerst polares Molekül. Dies beweist seine hervorragende Löslichkeit in Wasser, welche $3,76 \text{ g g}^{-1}$ bei 20°C beträgt^[99]. Um die Löslichkeit der Fructose in den zu verwendeten Medien zu bestimmen, wird in thermostatisierten Rührgefäßen das Lösungsmittel mit einem großen Überschuss an Fructose bei 25°C ca. 30 Minuten lang gerührt. Danach wird mittels HPLC der Fructosegehalt einer filtrierten Probe bestimmt. Die Fructoselöslichkeit in Aceton/Wasser-Mischungen ist in Abb. 4.1.1.1-1 dargestellt.

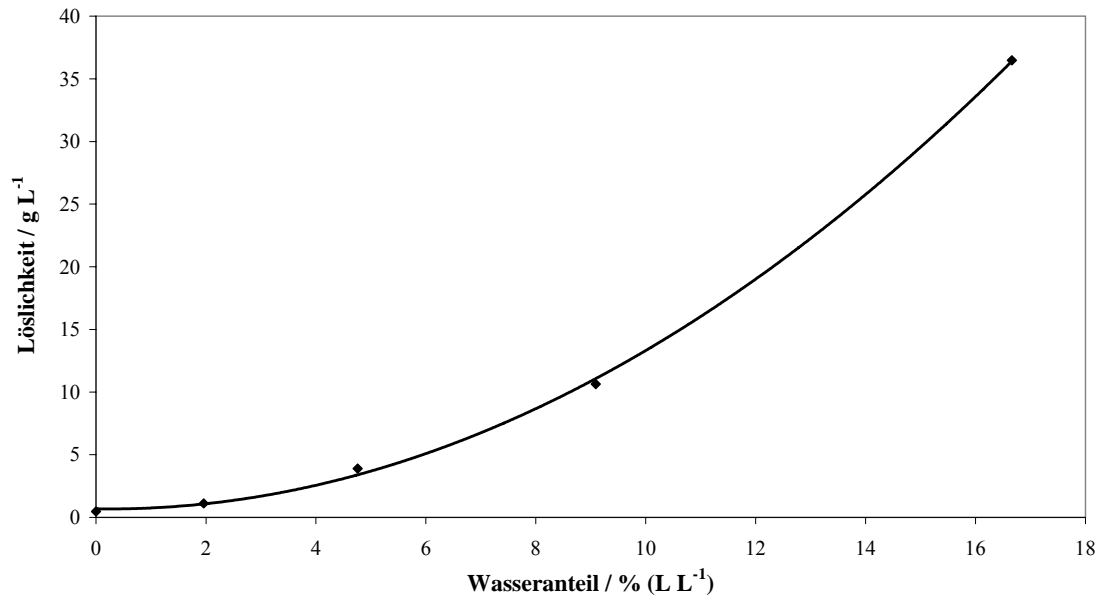


Abb. 4.1.1.1-1: Löslichkeit der D-Fructose als Funktion des Wassergehaltes im Lösungsmittelgemisch Aceton/Wasser bei 25 °C.

D-Fructose ist in reinem Aceton nahezu unlöslich. Um dennoch eine homogene Reaktionslösung zu erhalten, muss Wasser als Lösungsvermittler eingesetzt werden. Eine Mischung aus 90 Vol.-% Aceton und 10 Vol.-% Wasser stellt einen Kompromiss aus Wasseranteil und Lösungsvermögen für den einzusetzenden Zucker dar. Diese Zusammensetzung wurde für weitere Untersuchungen verwendet und wird im Folgenden vereinfacht als „Aceton/Wasser-Mischung“ bezeichnet.

Kritische Parameter

In der in Kap. 3.1 beschriebenen Sichtzelle wurden die kritischen Daten der Aceton/Wasser-Mischung bestimmt. Die kritische Temperatur und der kritische Druck der Mischung sind im Vergleich zu den reinen Lösungsmitteln in Tab. 4.1.1.1-1 aufgelistet.

Tab. 4.1.1.1-1: Die kritischen Daten von Aceton und Wasser^[99] sowie die experimentell bestimmten Daten der Aceton/Wasser-Mischung.

Überkritisches Fluid	krit. Temperatur T_C / °C	kritischer Druck p_C / MPa
Aceton	235,0	4,6
H ₂ O	374,0	22,1
Aceton/Wasser	247,5	6,4

Wie bereits in Kap. 2.1.1 beschrieben, wird das binäre Phasenverhalten durch das Phasendiagramm des reinen Lösungsmittels, welches im Überschuss vorliegt, dominiert^[15]. Die Messdaten geben dies wieder.

Dichtebestimmung

Um im Reaktor die genaue Verweilzeit einstellen zu können (vgl. Gl. 3.2-1), muss die Dichte des Reaktionsmediums unter Reaktionsbedingungen bekannt sein. Die Dichtemessung erfolgt in der in Kap. 3.1 beschriebenen Sichtzelle. Nachfolgend sind die Dichten der Aceton/Wasser-Mischung (Zuckeranteil wird vernachlässigt) im Temperaturbereich von 150 bis 300 °C und Druckbereich von 4 bis 30 MPa in den Abb. 4.1.1.1-2 und Abb. 4.1.1.1-3 dargestellt. Weiterhin ist eine tabellarische Auflistung im Anhang (Kap. 8.2) gegeben.

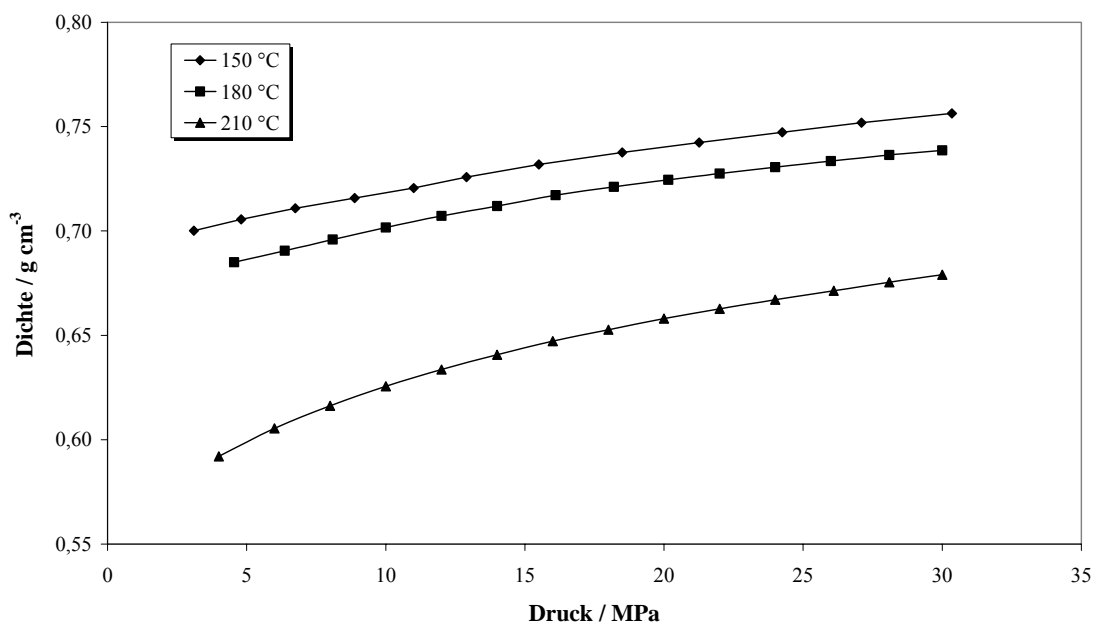


Abb. 4.1.1.1-2: Dichten der Aceton/Wasser-Mischung bei 150 bis 210 °C und 4 bis 30 MPa (unterkritisch).

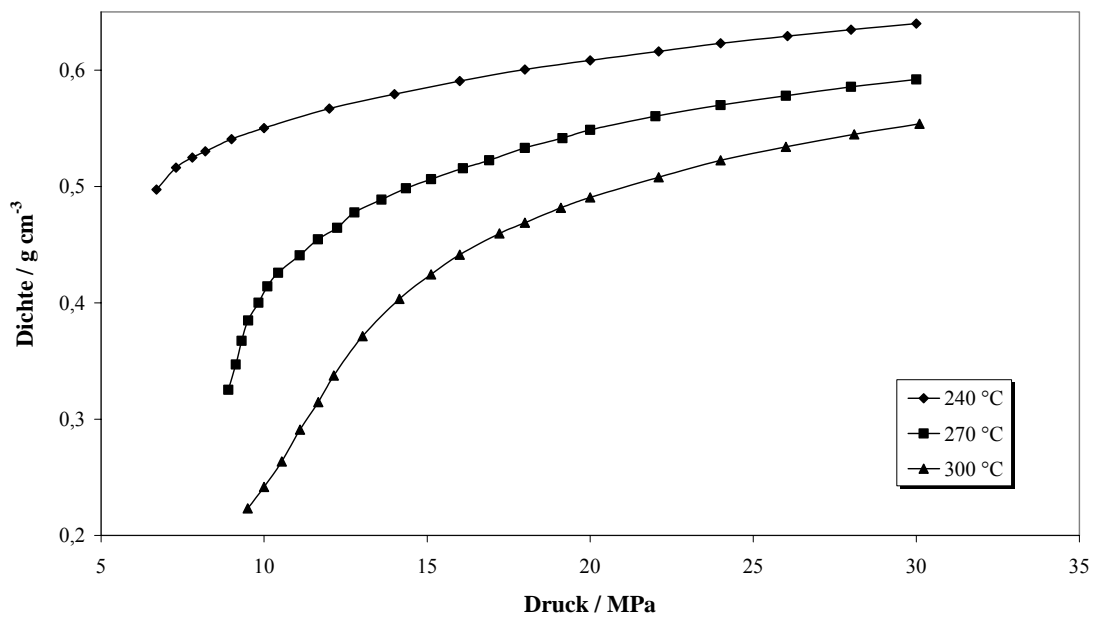


Abb. 4.1.1.1-3: Dichten der Aceton/Wasser-Mischung bei 240 bis 300 °C und 6 bis 30 MPa (nah- und überkritisch).

Mit steigendem Druck bei konstanter Temperatur ist - wie zu erwarten - ein Dichteanstieg zu verzeichnen. Dabei ist der Einfluss des Drucks auf die Dichte bei Temperaturen ab 240 °C wesentlich ausgeprägter, als bei geringeren Temperaturen. Dieses Phänomen ist für Fluide im nah- und überkritischen Zustand geläufig. Im unterkritischen Zustand ist die Sensitivität gegenüber dem Druck niedrig, die Kompressibilität von Flüssigkeiten gering. Im überkritischen Zustand jedoch lässt sich mit einer Änderung der Parameter Temperatur und Druck ein wesentlich größerer Dichtebereich des SCFs einstellen.

Bestimmung der Fructosetautomerendistribution in Aceton/Wasser-Mischungen

Fructose kann in Lösung in fünf tautomeren Formen vorliegen (zwei pyranoide, zwei furanoide und eine offenkettige, siehe Abb. 4.1.1.1-4).

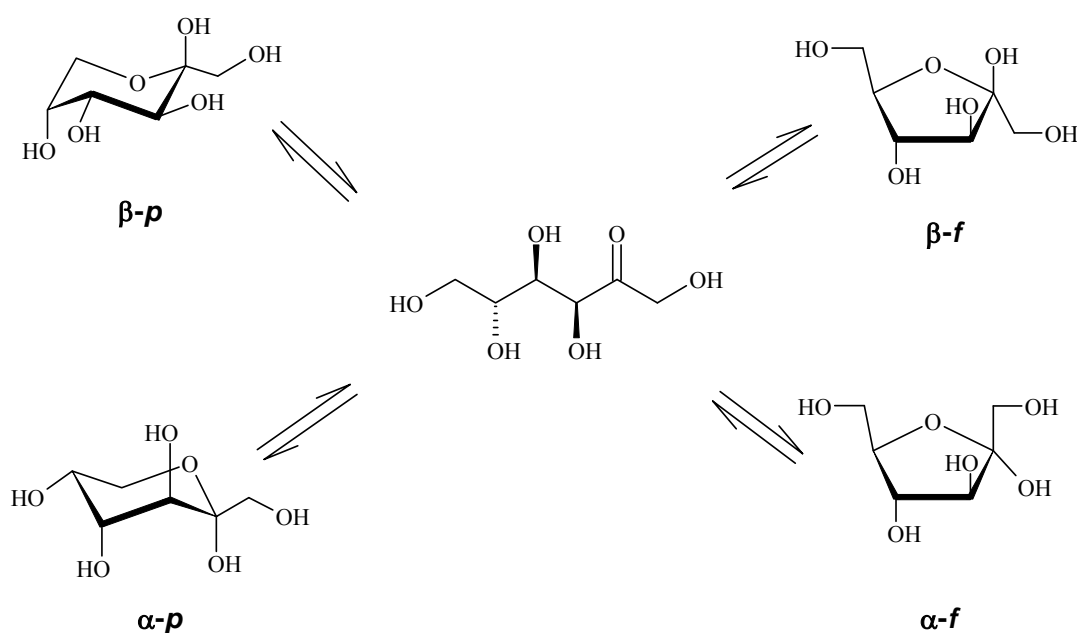


Abb. 4.1.1.1-4: Die fünf tautomeren Formen der D-Fructose.

Aufgrund des in Kap. 2.5.5 beschriebenen Mechanismus der Fructosedehydratisierung erfolgt die Bildung von HMF aus Fructose am besten aus den furanoiden Formen heraus. In der Literatur sind Tautomerenverteilungen der Fructose in Wasser, Pyridin und DMSO beschrieben^[100]. Dabei ist der Anteil der furanoiden Formen in DMSO erheblich größer als in Wasser. DMSO und Aceton besitzen eine große strukturelle Übereinstimmung. Aus diesem Grund ist die Tautomerenverteilung der Fructose in Aceton/Wasser-Mischungen bestimmt worden. Dazu wurde eine Methode angewendet, die von Lichtenthaler beschrieben wird^[100]. In d^6 -DMSO als ^1H -NMR Lösungsmittel ergeben die anomeren 2-OH Protonen der furanoiden und pyranoiden Tautomeren der D-Fructose individuelle Singulets in der Tieffeld-Region von 5,2 bis 6,2 ppm. Diese Signale sind eindeutig von allen anderen H-Resonanzen des Moleküls separiert. In reinem DMSO ist die Gleichgewichtseinstellung der Fructosetautomerisation außerordentlich langsam ($t_{\text{eq}} > 30 \text{ h}$). Demnach ergibt eine schnelle Messung einer Fructose/Lösungsmittel-Mischung mit d^6 -DMSO die Tautomerenverteilung in diesem speziellen Lösungsmittel. Die Ergebnisse sind in den Abb. 4.1.1.1-5 und Abb. 4.1.1.1-6 beschrieben sowie in tabellarischer Form in Kap. 8.2 dargestellt.

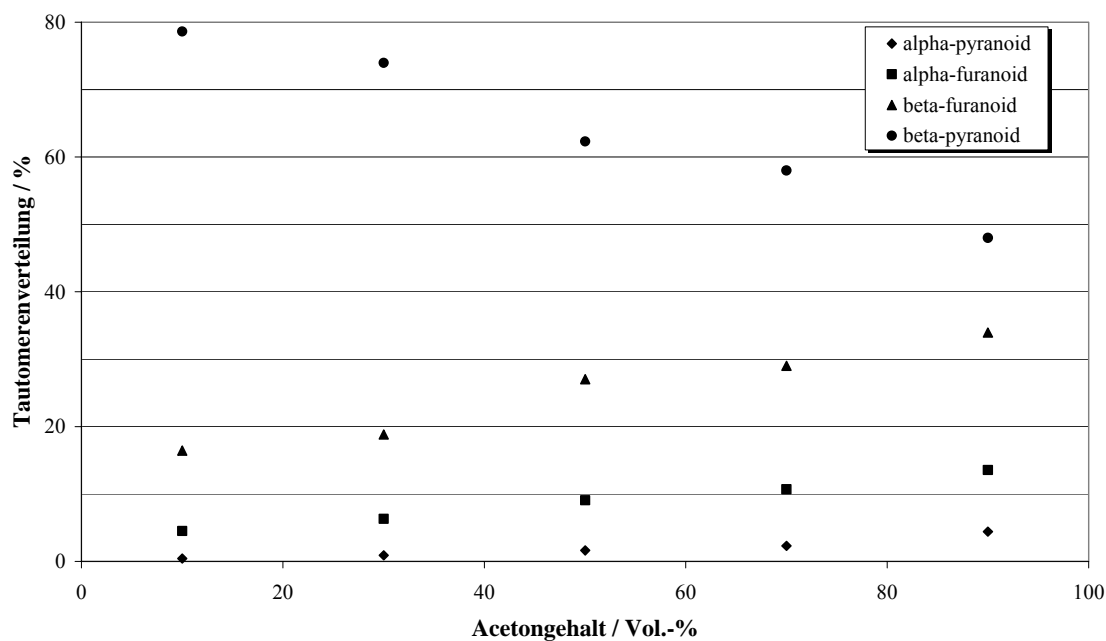


Abb. 4.1.1.1-5: Tautomerenverteilung der Fructose bei 25 °C in Aceton/Wasser-Mischungen.

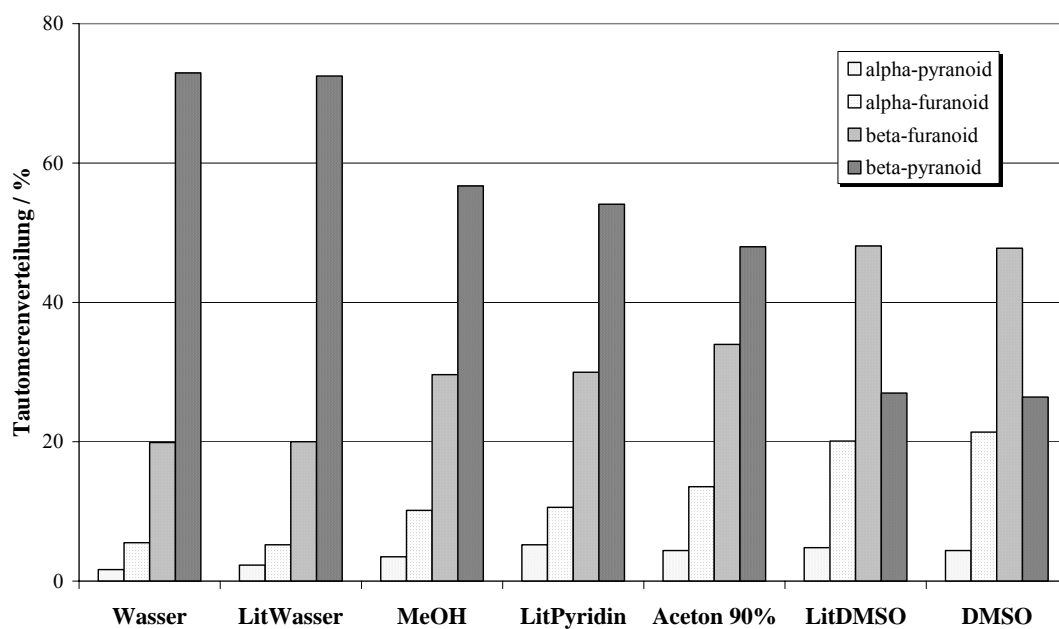


Abb. 4.1.1.1-6: Tautomerenverteilung der Fructose in den Lösungsmitteln Wasser, Methanol, Pyridin, Aceton (90 % L L⁻¹) und DMSO bei 25 °C. Literaturwerte aus^[100].

4.1.1.2 Dehydratisierung von Fructose

In den folgenden Abschnitten wird der Focus auf den Fructoseumsatz bzw. der Veränderung der Selektivität bezüglich des Hauptproduktes HMF mit variierenden Prozessparametern gelegt. Dabei sind zunächst die Reaktionsparameter Temperatur und Druck verändert worden. Anschließend ist der Einfluss der Katalysatorkonzentration und der Lösungsmittelzusammensetzung auf Umsatz und Selektivität untersucht worden. Auf das Nebenproduktspektrum wird nur kurz eingegangen. In Kap. 8.2 sind zusätzlich alle Messdaten tabellarisch aufgeführt.

Temperatureinfluss

Abb. 4.1.1.2-1 zeigt mit Hilfe eines U/τ -Diagramms den Einfluss der Temperatur auf die unkatalysierte Reaktion der Fructose in Aceton/Wasser bei 240, 270 und 300 °C. Man erkennt, dass erst ab 270 °C die Umsatzgeschwindigkeit ausreichend groß ist, um im experimentell zugänglichen Verweilzeitbereich einen nahezu vollständigen Fructoseumsatz zu erreichen.

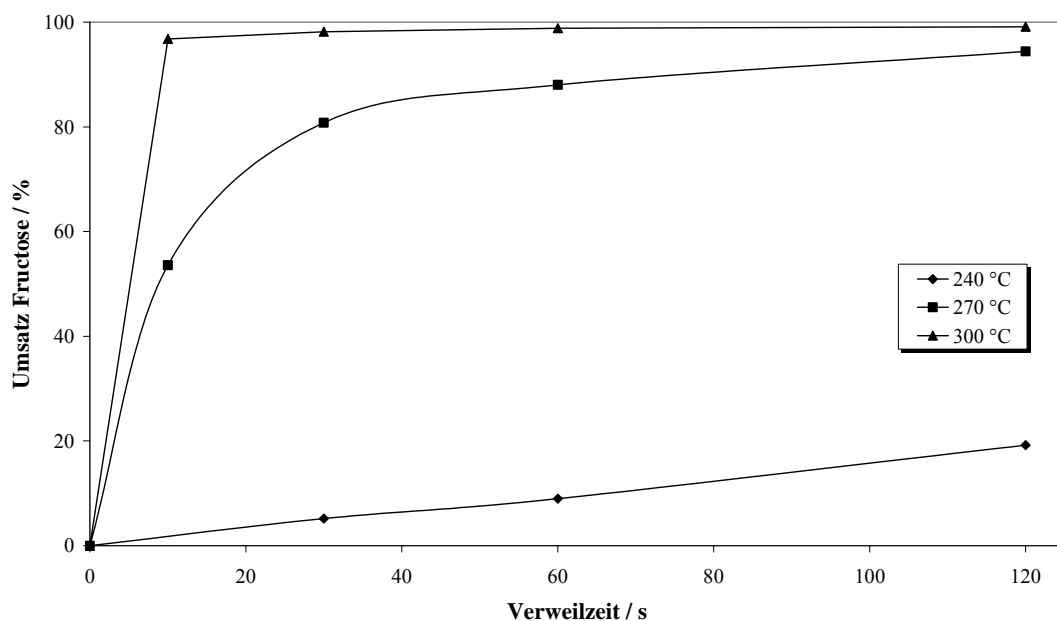


Abb. 4.1.1.2-1: U/τ -Diagramm der unkatalysierten Zersetzung von D-Fructose in Aceton/Wasser bei 240, 270 und 300 °C und 20 MPa.

Bei der Reaktionsführung in SCW sind aufgrund der hohen Autoprotolyse speziell im nahkritischen Temperaturbereich Wasserstoffionen vorhanden, welche die Reaktion katalysieren (s. Abb. 2.1.2-1). So findet man durchaus HMF bei der Umsetzung von Fructose in reinem SCW, meist wird aber dennoch Säure hinzugegeben, um die Ausbeute zu erhöhen^[65]. Verwendet man bei 240 bis 300 °C Aceton/Wasser als Reaktionsmedium beträgt die Ausbeute allerdings 0 %. Daraus ist zu schließen, dass das Produkt HMF nur gebildet werden kann, wenn ausreichend Säureionen zur Verfügung stehen, was in oben beschriebenen Experiment sicher nicht der Fall ist. Demnach wurde in folgenden Experimenten immer Schwefelsäure in katalytischen Mengen dem Reaktionsgemisch zugesetzt. Abb. 4.1.1.2-2 zeigt den Fructoseumsatz aufgetragen gegen die Verweilzeit für die mit 3 mmol L⁻¹ Schwefelsäure katalysierte Reaktion der Fructose.

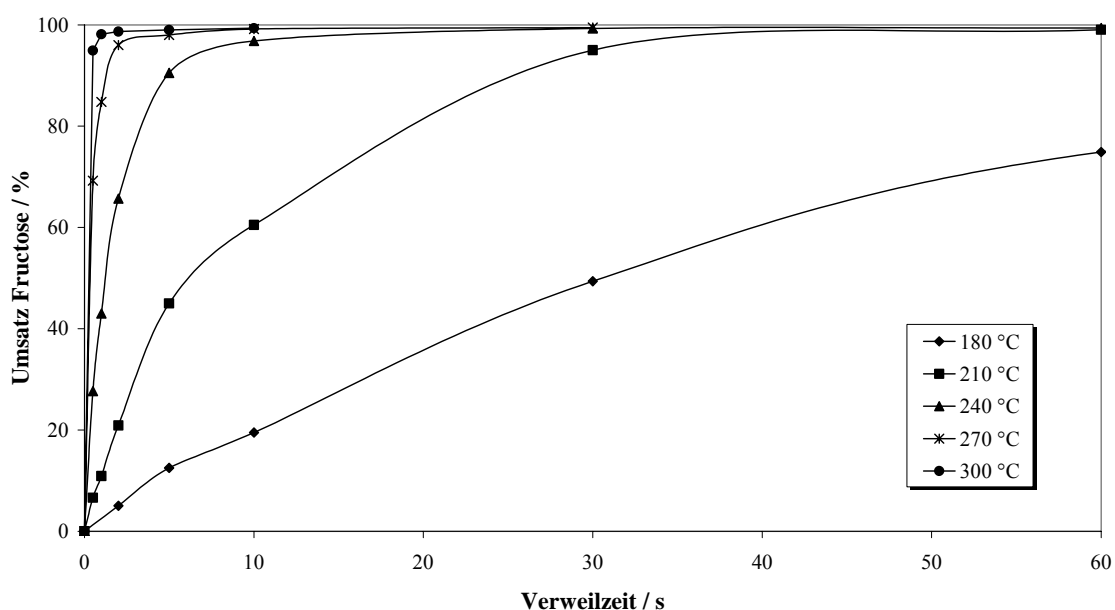


Abb. 4.1.1.2-2: Die mit 3 mmol L⁻¹ Schwefelsäure katalysierte Dehydratisierung von D-Fructose in Aceton/Wasser bei 180 bis 300 °C und 20 MPa.

Auffallend ist, dass der Einsatz dieser Menge Säure die Reaktion extrem beschleunigt. Hier ist bereits ab 210 °C eine vollständige Umsetzung der Fructose innerhalb einer Minute Reaktionszeit zu erreichen. Aus den kinetischen Daten dieser Messung lässt sich die Aktivierungsenergie für den Fructosezerfall zu 99 kJ mol⁻¹ bestimmen.

In Tab. 4.1.1.2-1 sind die k -Werte und die daraus erhaltenen Aktivierungsenergien dargestellt. Die Auftragungen zur Bestimmung der k -Werte sowie die Arrhenius-Plots sind in Kap. 8.2 aufgeführt.

Tab. 4.1.1.2-1: Grafisch ermittelte Geschwindigkeitskonstanten und die daraus bestimmten Aktivierungsenergien ($p = 20$ MPa).

T / °C	$c(\text{H}_2\text{SO}_4) =$ 0 mmol L ⁻¹	$c(\text{H}_2\text{SO}_4) =$ 3 mmol L ⁻¹	$c(\text{H}_2\text{SO}_4) =$ 5 mmol L ⁻¹
180		0,029	0,041
210		0,131	0,182
240	0,008	0,569	0,850
270	0,073	1,967	2,767
300	0,396	6,998	9,364
Aktivierungsenergie / kJ mol ⁻¹	158	99	98

Mok und Antal fanden für die Glucosedehydratisierung unter Verwendung von 5 mmol L⁻¹ Schwefelsäurezusatz eine Aktivierungsenergie von 100 kJ mol⁻¹ [65]. Hirth bestimmte eine Aktivierungsenergie von 96 kJ mol⁻¹ für die Fructosedehydratisierung in nahkritischem Wasser^[101].

In Abb. 4.1.1.2-3 wird eine dreidimensionale Übersicht der Temperaturvariation der mit 3 mmol L⁻¹ Schwefelsäure katalysierten Reaktion abgebildet. Hierbei liegt die maximale Selektivität bezüglich HMF bei 69 % (180 °C, 120 s). Das starke Abfallen der Selektivität bei niedrigen Temperaturen und kurzen Verweilzeiten resultiert daraus, dass in diesem Fall der Umsatz an Fructose und damit auch die Selektivität bezüglich HMF sehr niedrig ist. Ein Selektivität/Umsatz-Diagramm ist in Kap. 8.2 dargestellt.

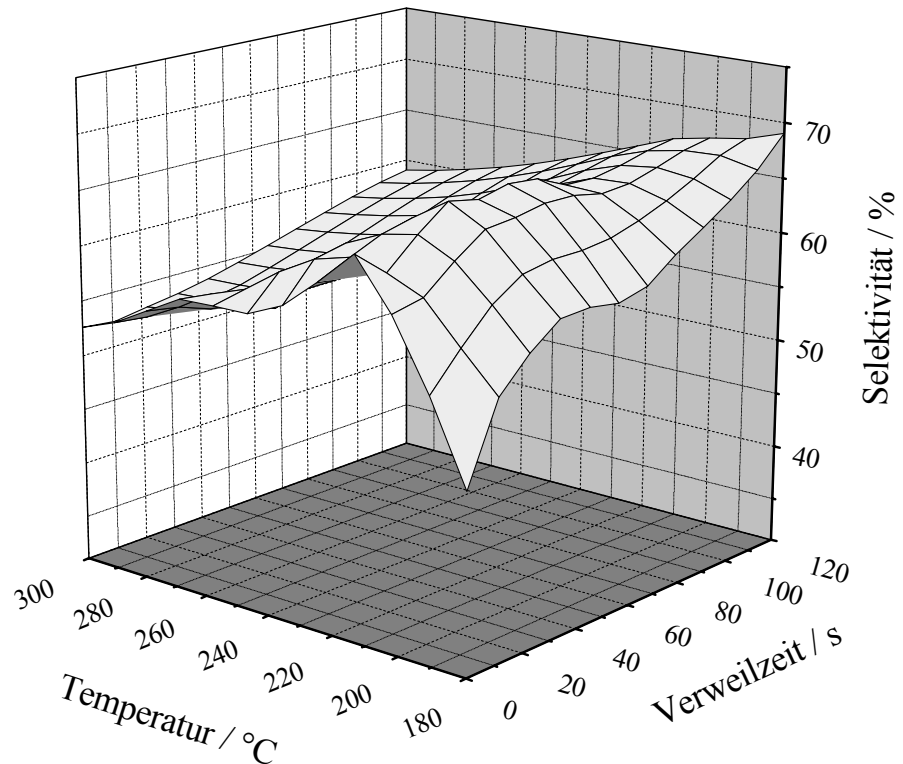


Abb. 4.1.1.2-3: 3-D-Projektion der Abhängigkeit der Selektivität bzgl. HMF im Bereich von 180 bis 300 °C, 2 bis 120 s, 20 MPa und 3 mmol L⁻¹ Schwefelsäurezusatz.

Druckeinfluss

In den nachstehenden Abb. 4.1.1.2-4 und Abb. 4.1.1.2-5 ist die Abhängigkeit des Fructoseumsatzes und der Selektivität bezüglich HMF vom Druck darstellt. Man erkennt, dass die Variation des Druckes und damit auch die Variation der Fluidichte keinen Einfluss auf die Reaktion hat. Bei 210 °C beträgt der Umsatz an Fructose etwa 35 % und die Selektivität bezüglich HMF liegt bei etwa 58 %. Das Reaktionsmedium ist bei dieser Temperatur noch im unterkritischen Zustand.

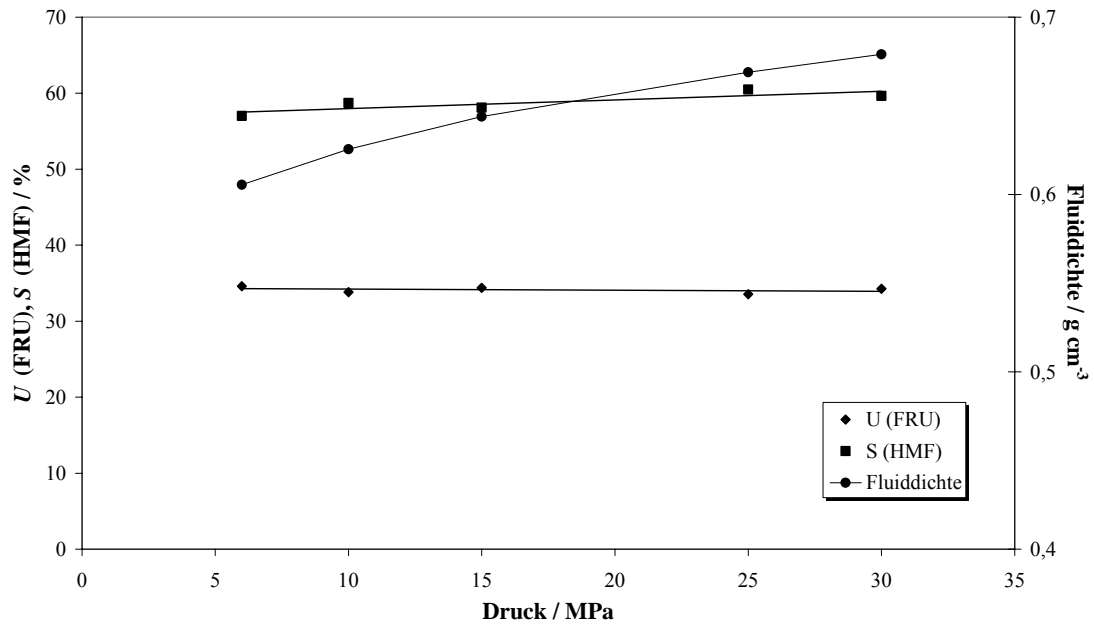


Abb. 4.1.1.2-4: Umsatz, Selektivität und Fluidichte in Abhängigkeit des Druckes in Aceton/Wasser im unterkritischen Zustand bei 210 °C, $\tau = 2$ s und 5 mmol L⁻¹ Schwefelsäurezusatz.

Bei 270 °C befindet es sich bereits im überkritischen Zustand. Hier beträgt der Umsatz ca. 82 % und die Selektivität bezüglich des Wertstoffes HMF etwa 52 %.

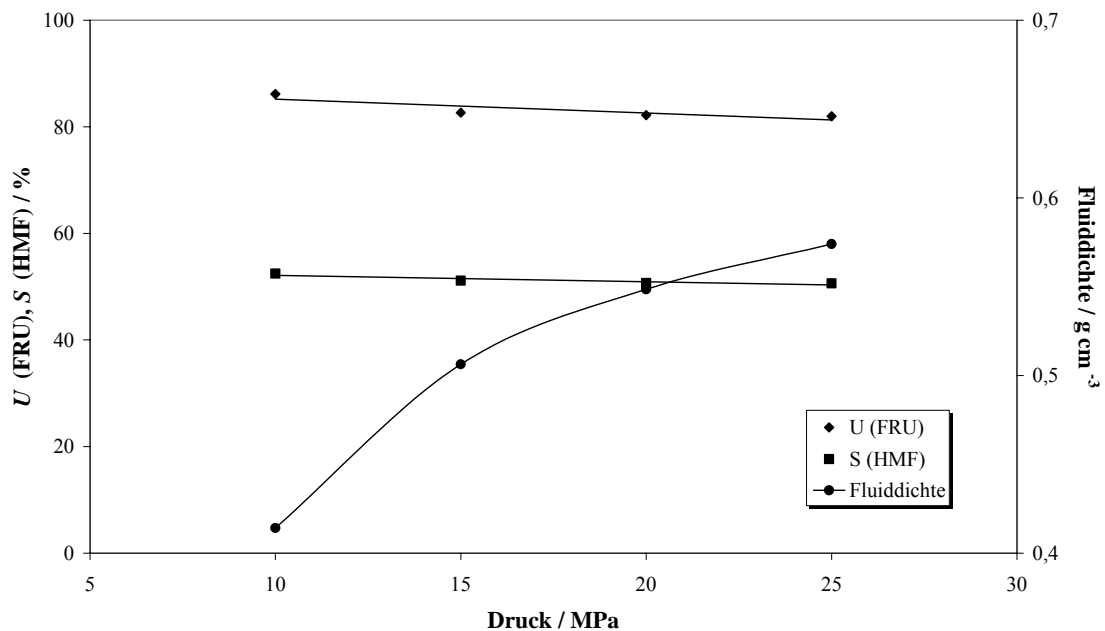


Abb. 4.1.1.2-5: Umsatz, Selektivität und Fluidichte in Abhängigkeit des Druckes in Aceton/Wasser im überkritischen Zustand bei 270 °C, $\tau = 2$ s und 5 mmol L⁻¹ Schwefelsäurezusatz.

Einfluss der Katalysatorkonzentration

Abb. 4.1.1.2-6 zeigt den Einfluss der Schwefelsäurekonzentration auf die Geschwindigkeit des Fructoseabbaus. Hierbei steigt diese bei sinkendem pH -Wert der Eduktlösung.

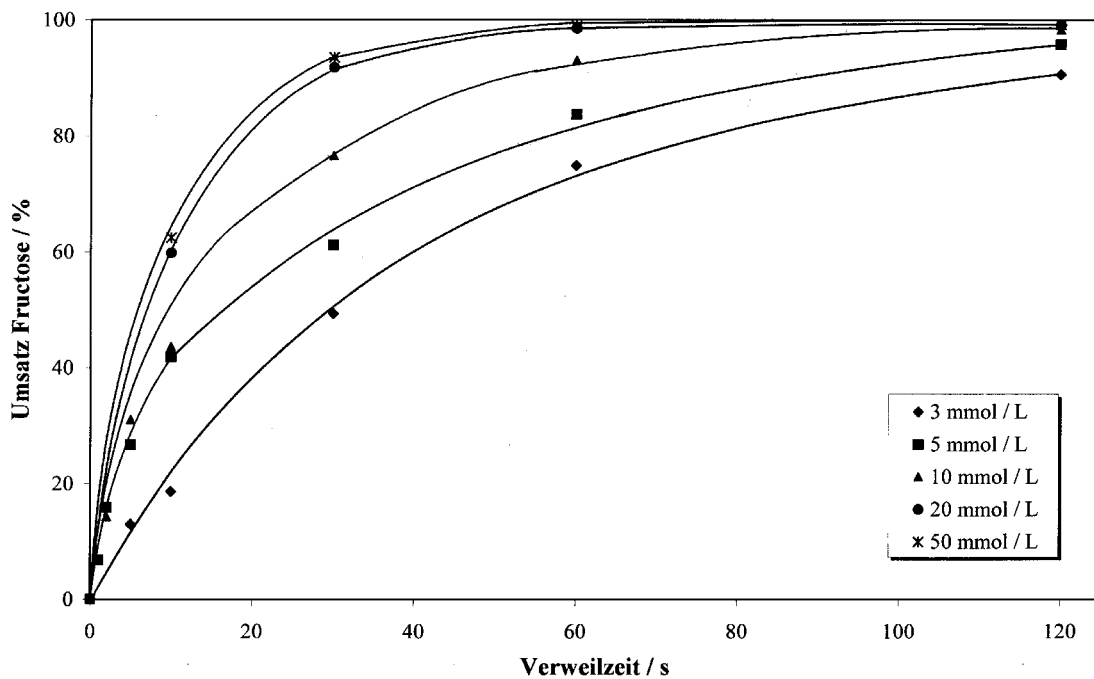


Abb. 4.1.1.2-6: Einfluss der Säurekonzentration auf den Fructoseumsatz in Aceton/Wasser bei 180 °C und 20 MPa.

Nachfolgende Abb. 4.1.1.2-7 zeigt die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten mit steigender Schwefelsäurekonzentration. Ebenfalls ist der mit der Säurekonzentration korrelierende pH -Wert mit in das Diagramm aufgenommen. Mok und Antal führten bei ihren kinetischen Untersuchungen in SCW auch eine Variation der Säurekonzentration durch und fanden dasselbe Verhalten der k -Werte bei steigendem Säurezusatz^[65].

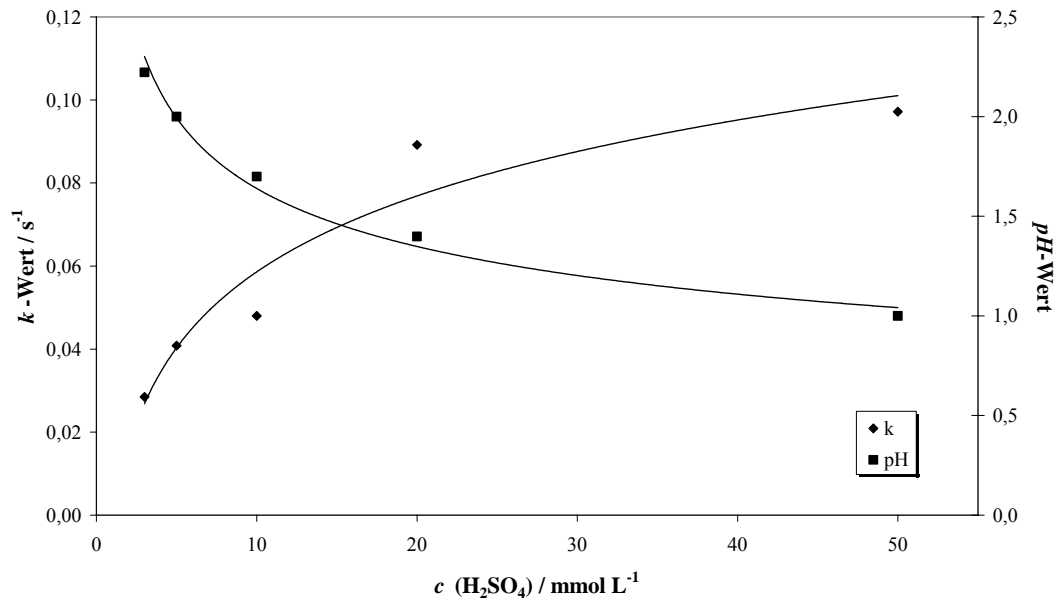


Abb. 4.1.1.2-7: Abhängigkeit der k -Werte bei 180 °C und 20 MPa von der Schwefelsäurekonzentration. Der pH -Wert bezieht sich auf die Eduktlösung bei 25 °C und 0,1 MPa.

Hierbei fällt auf, dass ab 20 mmol L⁻¹ Schwefelsäurezusatz kaum noch eine Erhöhung der Umsatzgeschwindigkeit zu erreichen ist. Zusammenfassend ist in Abb. 4.1.1.2-8 in dreidimensionaler Darstellungsweise die Abhängigkeit der Selektivität bezüglich HMF mit der Schwefelsäurekonzentration und der Verweilzeit dargestellt.

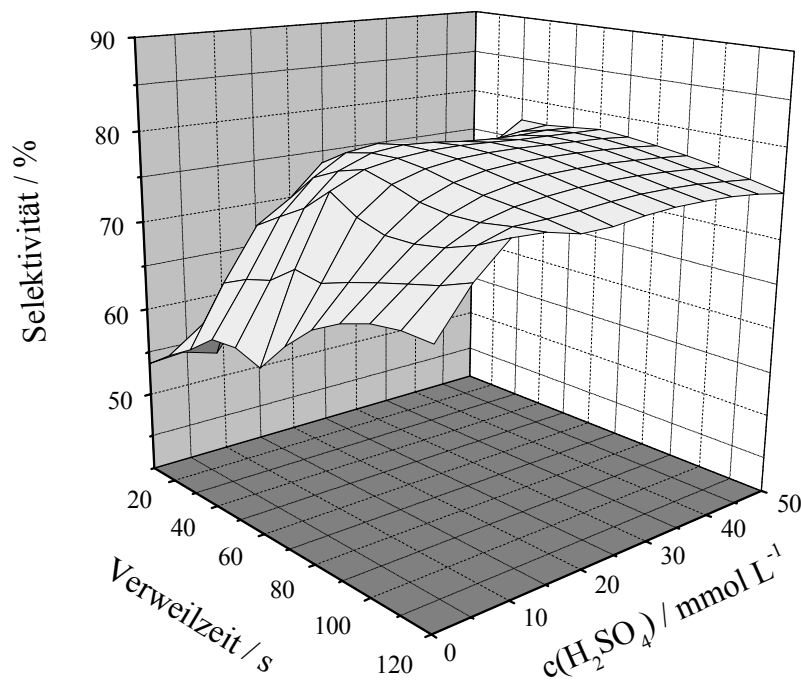


Abb. 4.1.1.2-8: 3-D-Plot der Abhängigkeit der Selektivität im Bereich der Katalysatorkonzentration von 0 bis 50 mmol L⁻¹ und $\tau = 2$ bis 120 Sekunden bei 180 °C und 20 MPa.

Das Maximum liegt bei 20 mmol L⁻¹ Schwefelsäurezusatz und 60 s Verweilzeit. Der Wert beträgt 78 %. Höhere Säurezusätze sowie längere Verweilzeiten bewirken einen leichten Abfall der Selektivität bedingt durch den Abbau des HMF.

Einfluss der Lösungsmittelzusammensetzung

Ein wichtiger Parameter, welcher die Fructosedehydratisierung beeinflusst, ist die Lösungsmittelzusammensetzung. Wie bereits in Kap. 4.1.1.1 dargestellt, ist die Verteilung der tautomeren Formen der Fructose abhängig vom Lösungsmittel. Abb. 4.1.1.2-9 und Abb. 4.1.1.2-10 zeigen die Umsatzgeschwindigkeit der Fructose und die maximale HMF-Selektivität in Abhängigkeit des Volumenanteils an Aceton im Lösungsmittelgemisch Aceton/Wasser.

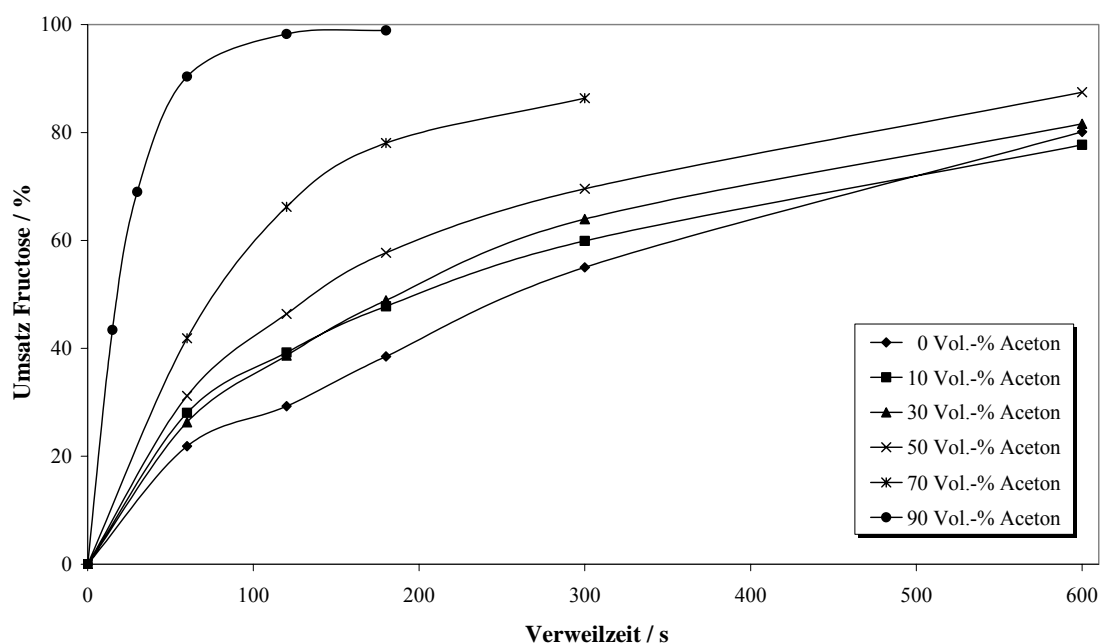


Abb. 4.1.1.2-9: Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Fructoseabbaus von der Lösungsmittelzusammensetzung bei 180 °C, 20 MPa und 10 mmol L⁻¹ Schwefelsäurezusatz.

Die Umsatzgeschwindigkeit des Fructoseabbaus nimmt mit steigendem Acetongehalt stark zu. In reinem Wasser lässt sich nach 600 s Reaktionszeit ein Fructoseumsatz von 80 % erreichen. Im Lösungsmittelgemisch Aceton/Wasser im Verhältnis 90:10 (L L⁻¹) ist bereits nach einem zehntel der Reaktionszeit ein Umsatz von 90 % erreicht.

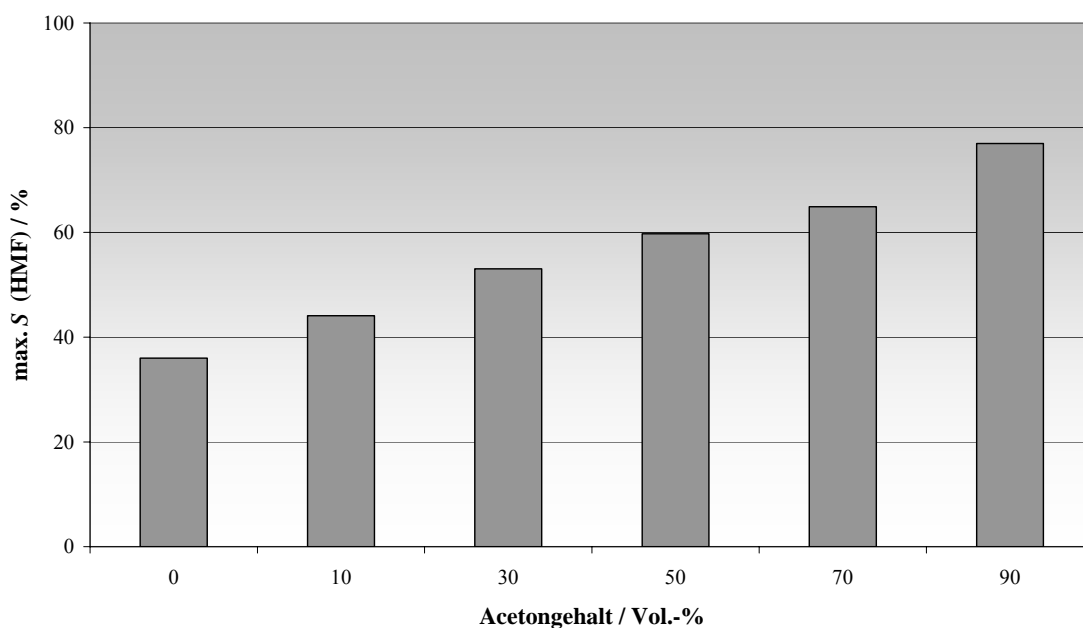


Abb. 4.1.1.2-10: Maximal erreichbare Selektivitäten bei der Umsetzung von Fructose in Aceton/Wasser-Mischungen variabler Zusammensetzung bei 180 °C, 20 MPa und 10 mmol L⁻¹ Schwefelsäurezusatz.

Die Messungen bestätigen die Annahme, dass die HMF-Bildung bevorzugt aus den furanoiden Formen der Fructose erfolgt. Durch den Einsatz der Aceton/Wasser-Mischung lässt sich die in reinem Wasser erhältliche HMF-Selektivität von 36 auf 77 % (\approx Faktor 2) steigern. Die Gesamtmenge der furanoiden Formen steigt dabei von 25,4 % (Wasser, 25 °C) auf 47,5 % (Aceton/Wasser 90:10 L L⁻¹, 25 °C), d. h. also ebenfalls um ca. den Faktor 2. Da die Temperatur bei der Bestimmung des Tautomerenverhältnisses nicht der Reaktionstemperatur entspricht, muss man die Temperaturabhängigkeit der Tautomerenverteilung außerdem mit in Betracht ziehen. Tab. 4.1.1.2-2 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Tautomerenverteilung in Wasser und DMSO.

Tab. 4.1.1.2-2: Temperaturabhängigkeit der Tautomerenverteilung in Wasser und DMSO^[100]. Angaben in Prozent.

Lösungsmittel Temperatur	Wasser		DMSO	
	25°C	50°C	25°C	50°C
alpha-pyranoid	2,3	3,0	4,8	4,5
alpha-furanoid	5,2	8,1	20,1	23,5
beta-furanoid	20,0	25,3	48,1	51,0
beta-pyranoid	72,5	63,6	27,0	21,0

Mit steigender Temperatur ist das Tautomerengleichgewicht sowohl in Wasser als auch in DMSO zugunsten der furanoiden Formen verschoben. Dabei steigt deren Gesamtanteil von 25,2% (25 °C) auf 33,4% (50 °C) in Wasser bzw. von 68,2% (25 °C) auf 74,5% (50 °C) in DMSO. In beiden Lösungsmitteln ist demnach der gleiche Trend ersichtlich. Die oben aufgeführte These wird dadurch zusätzlich bestätigt.

4.1.1.3 Dehydratisierung von Glucose, Saccharose und Inulin

Nachdem die Optimierung der Dehydratisierung von Fructose zu HMF abgeschlossen ist, sollen Glucose, Saccharose und Inulin als alternative Rohstoffe zur HMF-Synthese untersucht werden. Glucose ist preiswert in Form von Stärkehydrolysaten verfügbar. Saccharose, ein Disaccharid aus Glucose und Fructose, ist ebenfalls günstig aus Zuckerrohr bzw. Zuckerrüben zu gewinnen. Inulin wird direkt aus Zichorien, Dahlien oder Jerusalem Artischocken gewonnen und besteht aus Fructoseoligomeren. Abb. 4.1.1.3-1 stellt vergleichend die maximal erreichbare Selektivität bzgl. HMF aus diesen Rohstoffen dar.

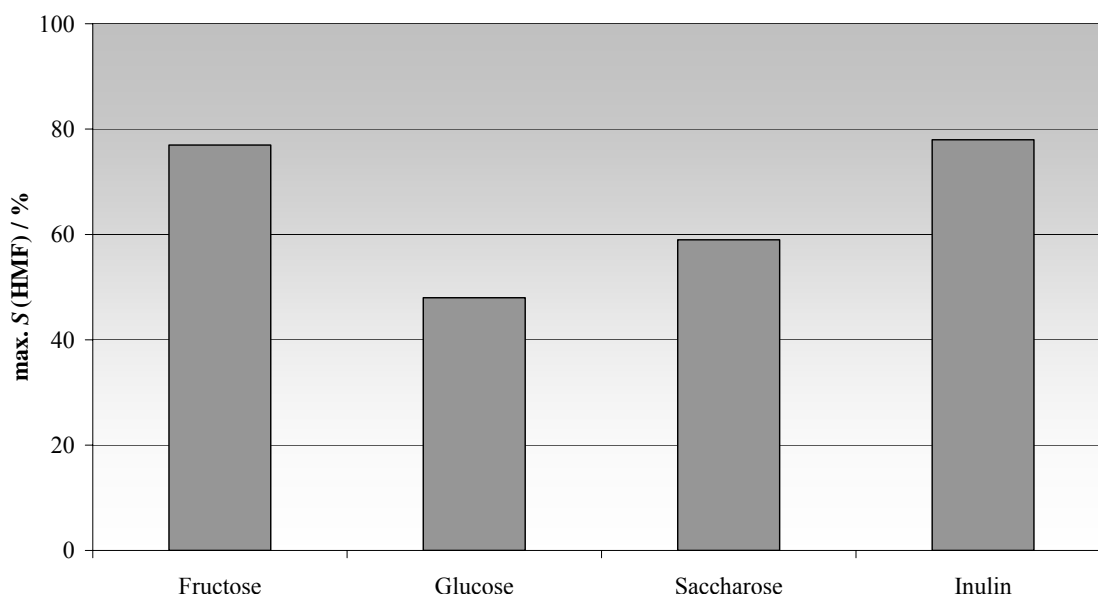


Abb. 4.1.1.3-1: Maximal erreichbare HMF-Selektivitäten bei der Umsetzung von Fructose, Glucose, Saccharose und Inulin in Aceton/Wasser bei 180 °C, 20 MPa und 10 mmol L⁻¹ Schwefelsäurezusatz.

Inulin (aus Dahlien, $dp^* \approx 20$ bis 30) wurde vor der Umsetzung zunächst in warmen Wasser hydrolysiert. Eine Analyse der resultierenden Zuckerlösung ergibt ein Verhältnis von Fructose zu Glucose von 26. Saccharose ist im sauren Milieu nicht stabil und zerfällt in ihre Monosaccharide. Die HMF-Selektivität bezieht sich in beiden Fällen auf den Umsatz an Gesamtzucker (Glucose + Fructose). Die Selektivität fällt beim Einsatz von Glucose stark ab. Die Ergebnisse der Saccharose reihen sich wie erwartet zwischen denen aus Fructose und Glucose ein. Inulin ergibt das gleiche Resultat wie reine Fructose. Der Einsatz von Glucose ist somit nur bei einer vor der Dehydratisierung durchgeführten Isomerisierung zu Fructose sinnvoll.

4.1.1.4 Dehydratisierung von Palatinose

Die glycosidische Bindung der Palatinose ist im Gegensatz zu der im Saccharosemolekül säurestabiler. Als Dehydratisierungsprodukt erwartet man α -GMF (vgl. Kap. 2.5.6). Aufgrund der schlechten Palatinoselöslichkeit in Aceton/Wasser wurde im Feedstrom lediglich eine Konzentration von 4 g L^{-1} ($11,7 \text{ mmol L}^{-1}$) eingestellt.

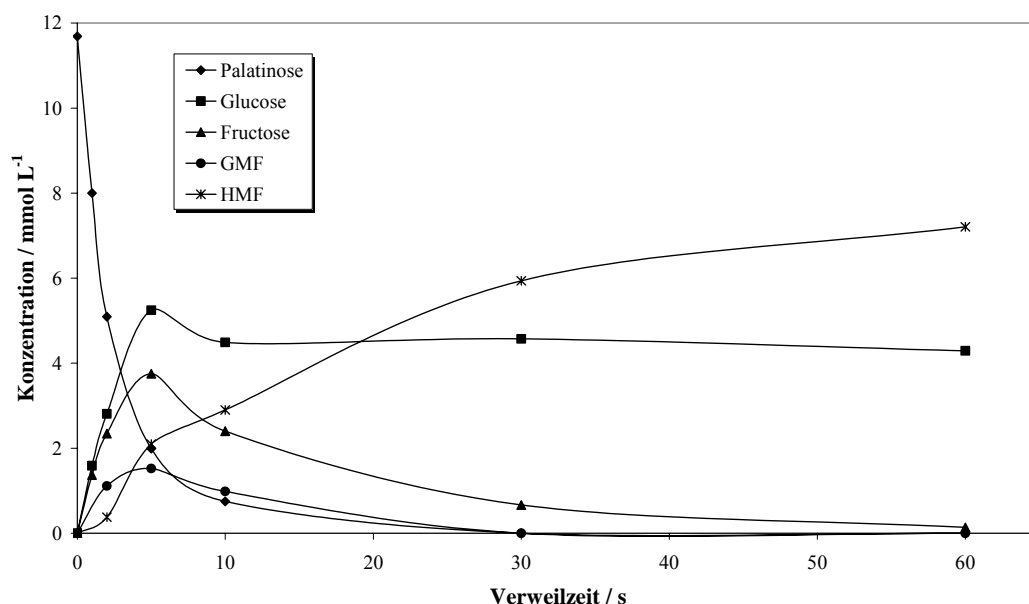


Abb. 4.1.1.4-1: Konzentrationsverlauf der Dehydratisierung von Palatinose in Aceton/Wasser bei 210 °C, 20 MPa und 3 mmol L^{-1} Schwefelsäurezusatz.

* dp = degree of polymerization, Polymerisationsgrad.

Aus den Kurvenverläufen in Abb. 4.1.1.4-1 ist zu erkennen, dass sich Palatinose zuerst recht schnell in Glucose und Fructose spaltet. Parallel dazu findet die Dehydratisierung zu GMF statt, welches aber in einer Folgereaktion zu HMF und Glucose zerfällt. Nachdem sich aus dem Edukt die beiden Einfachzucker Glucose und Fructose gebildet haben, finden die typischen Dehydratisierungsreaktionen dieser Moleküle statt. Dabei wird die gebildete Fructose fast gänzlich umgesetzt und im Endeffekt bildet sich nach 120 Sekunden Reaktionszeit HMF als Hauptprodukt mit einer Selektivität (bzgl. Palatinose) von 37 %. Ein Reaktionsschema ist in Abb. 4.1.1.4-2 gegeben.

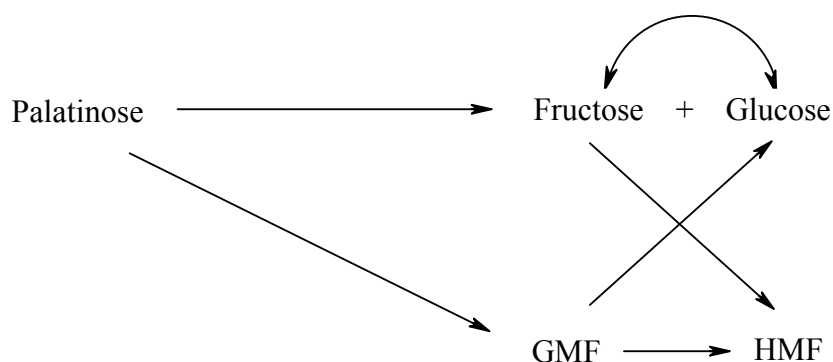
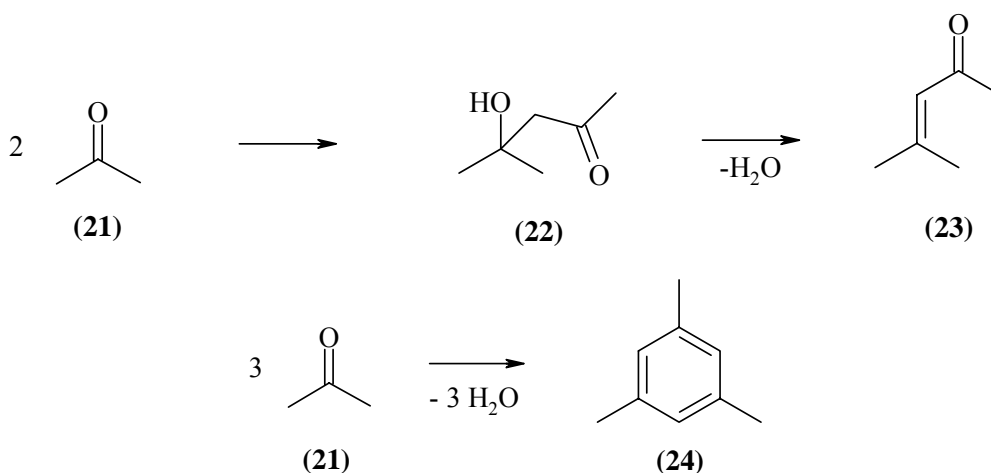


Abb. 4.1.1.4-2: Reaktionsnetzwerk der Palatinosedehydratisierung.

4.1.1.5 Nebenreaktion des Lösungsmittels

Aceton (**21**) reagiert in Folge einer Aldoladdition bzw. Aldolkondensation zu Diacetonalkohol (**22**), Mesityloxid (**23**) und Mesitylen (**24**):



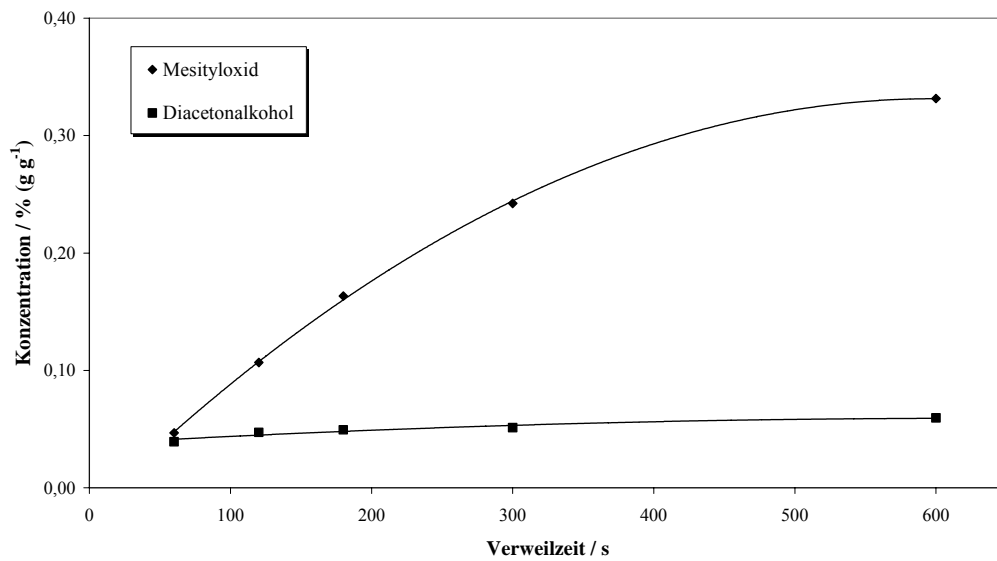


Abb. 4.1.1.5-1: Bildung von Diacetonalkohol und Mesityloxid aus dem Lösungsmittel bei 180 °C, 20 MPa und 10 mmol L⁻¹ Schwefelsäurezusatz. Mesitylen konnte nicht nachgewiesen werden.

Ein geringfügiger Verlust des Lösungsmittels findet demnach statt.

4.1.1.6 Verfahrensvorschlag und Herstellkostenrechnung

Da es von großem wirtschaftlichem Interesse ist, konzentrierte Eduktlösungen als Feed zu verwenden, wurde der Wasseranteil der Aceton/Wasser-Mischung auf 20 Vol.-% erhöht und die 5-fache Menge Fructose gelöst. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abb. 4.1.1.6-1 dargestellt.

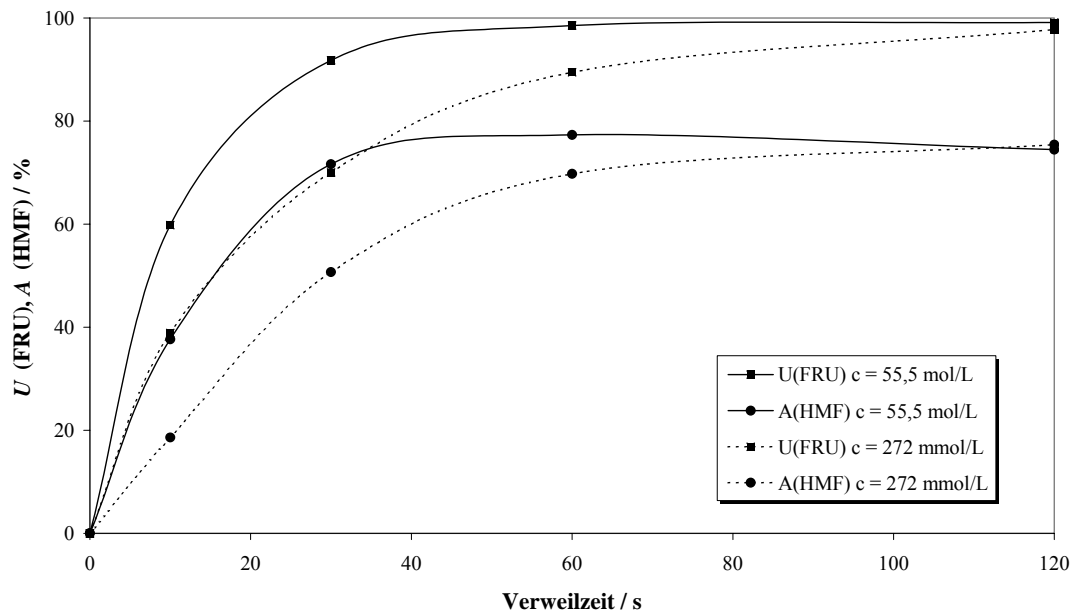


Abb. 4.1.1.6-1: Vergleich der Fructoseumsätze und HMF-Ausbeuten bei verschiedenen Feedkonzentrationen $c_0(\text{FRU})=55,5 \text{ mmol L}^{-1}$ und $c_0(\text{FRU})=272 \text{ mmol L}^{-1}$ bei 180°C , 20 MPa und 20 mmol L^{-1} Schwefelsäurezusatz.

Beim Einsatz einer $1,2 \text{ \% igen (g g}^{-1}\text{)}$ ($c_0(\text{Fructose})=55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) Eduktlösung ist nach 60 s Reaktionszeit eine Ausbeute von 77 \% HMF bei einem Fructoseumsatz von 99 \% zu erreichen. Im Fall der $6 \text{ \% igen (g g}^{-1}\text{)}$ Feedlösung beträgt nach 120 s Reaktionszeit die Ausbeute 74 \% bei einem Fructoseumsatz von 98 \% .

Bedingt durch den niedrigen Siedepunkt von Aceton liegt es nahe, das organische Lösungsmittel vom Wasser durch Destillation abzutrennen, es verbleibt eine 10-fach konzentriertere wässrige Lösung. Durch Extraktion dieser Lösung mit Toluol wurde versucht, eine Produktisolierung zu erreichen. Hierbei wurde gefunden, dass sich Furfural quantitativ in das Extraktionsmittel überführen lässt. Eine Co-Extraktion von HMF wurde nicht beobachtet. Demnach ist ein Extraktionsprozess für den Wertstoff Furfural denkbar. Dieser wird in Ausbeuten von ca. $4\text{--}5\text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ bei der Fructosedehydratisierung gebildet. Die Isolierung von HMF könnte chromatographisch nach dem patentierten Verfahren der Südzucker AG^[66] erfolgen. Ein Verfahrensvorschlag ist in Abb. 4.1.1.6-2 dargestellt.

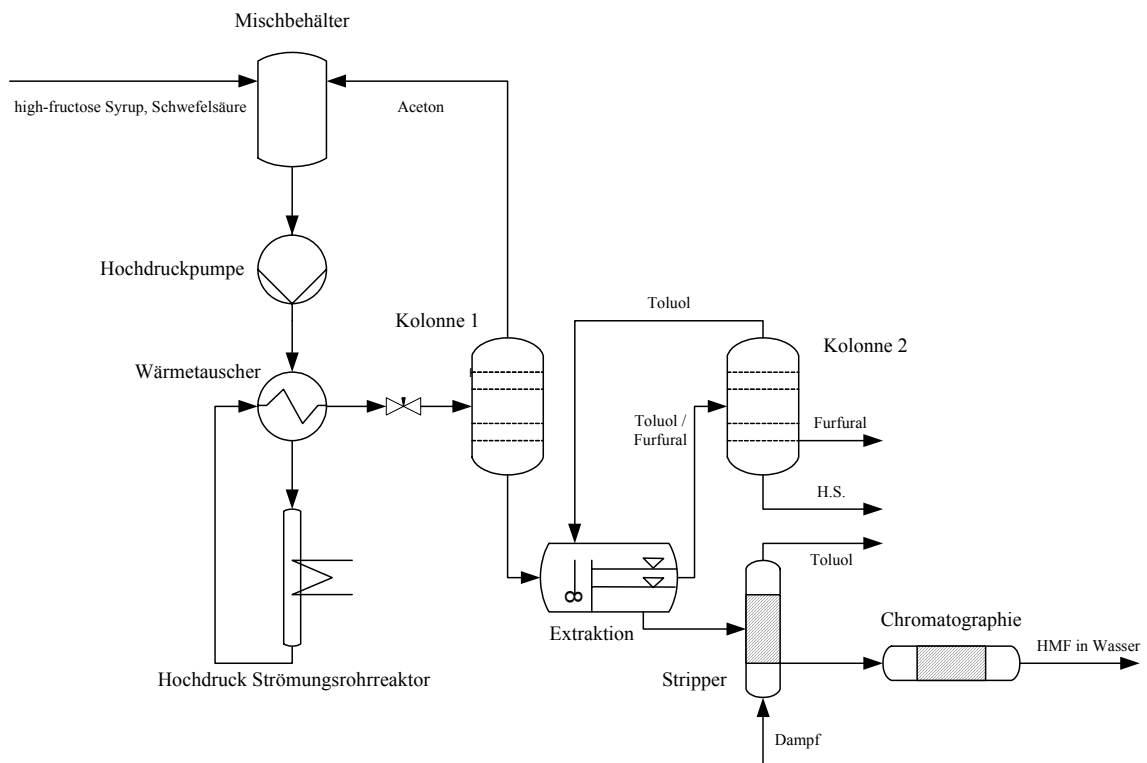


Abb. 4.1.1.6-2: Verfahrensvorschlag zur Produktion von HMF.

Bei der Eliminierung von drei mol Wasser aus Fructose ($M = 180 \text{ g mol}^{-1}$) zu HMF ($M = 126 \text{ g mol}^{-1}$) verliert das Edukt 30 % seiner Masse. Bei einer Ausbeute von 74 % (g g^{-1}) sind demnach für die Produktion von 1 kg HMF etwa 2 kg Fructose notwendig. Bei einem Bulkpreis von 1 € kg^{-1} [102] kristalline Fructose* ergeben sich demnach Rohstoffkosten von 2 € kg^{-1} HMF. Die Herstellkosten (HK) für einen Produktionsprozess mit einer mittleren Kapazität von 10.000 t/a können grob mit $\text{HK} = \text{Rohstoffkosten} \cdot 2 \text{ bis } 3$ [103] angegeben werden. Folglich liegen die Herstellkosten für HMF bei ca. $4 \text{ bis } 6 \text{ € kg}^{-1}$ bzw. $2 \text{ bis } 3 \text{ € kg}^{-1}$, falls Fructose zu einem Preis von $0,50 \text{ € kg}^{-1}$ erhältlich ist.

* Der Preis für weniger reine Fructose z.B. für „high-fructose syrup“ mit einem Trockensubstanzgehalt von bis zu 95 % liegt deutlich unter dem Preis für kristalline Fructose [102].

4.1.2 Methanol als Reaktionsmedium

4.1.2.1 Lösungsmittleigenschaften

Methanol als polares protisches Lösungsmittel löst Fructose besser als Aceton. In reinem Methanol wurde die Fructoselöslichkeit bei 25 °C und 0,1 MPa zu 85 g L⁻¹ bestimmt. Wasser als Lösungsvermittler wird in diesem Medium nicht benötigt. Die Tautomerendistribution der Fructose wurde in Methanol bestimmt. Der Anteil der furanoiden Formen bei 25 °C beträgt 39,8 %. Die Tautomerendistribution ist in Kap. 4.1.1.1 in Abb. 4.1.1.1-5 in vergleichender Darstellung den anderen Lösungsmitteln gegenübergestellt.

Die kritischen Parameter sind der Literatur entnommen. Sie betragen für Methanol $T_c = 239,5$ °C und $p_c = 8,08$ MPa^[99]. Die Abhängigkeit der Dichte von Druck und Temperatur ist in Abb. 4.1.2.1-1 dargestellt.

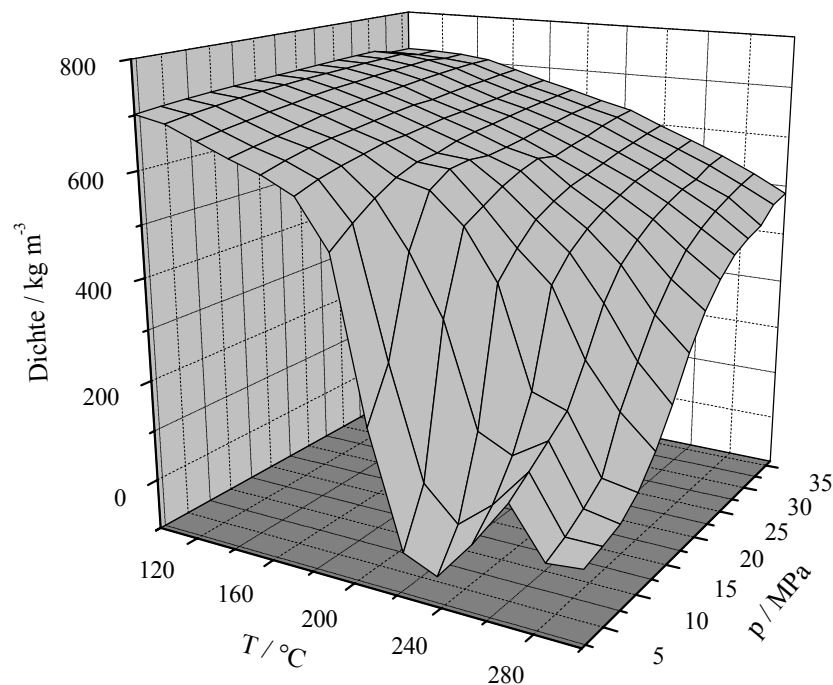


Abb. 4.1.2.1-1: Druck- und Temperaturabhängigkeit der Dichte ρ von Methanol^[104].

4.1.2.2 Dehydratisierung von Fructose

Bei der Dehydratisierung von Fructose im Lösungsmittel Methanol ergibt sich ein erweitertes Reaktionsschema. Zunächst reagiert Fructose zu HMF, danach wird die Hydroxygruppe dieses Moleküls mit den Lösungsmittelmolekülen verethert und es entsteht 5-Methoxymethylfurfural (MMF). Das Reaktionsschema ist in Abb. 4.1.2.2-1 veranschaulicht. MMF ist unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht stabil und zerfällt in unbekannte Produkte, wie aus dem Konzentrationsverlauf zu erkennen ist.

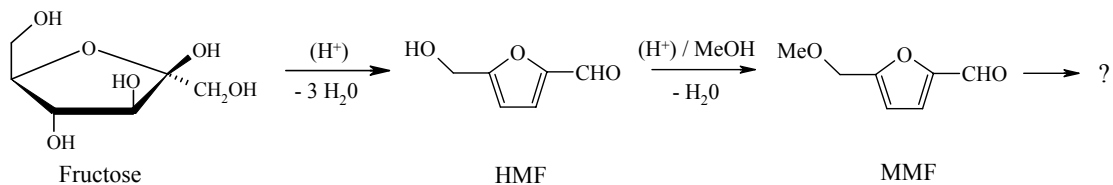


Abb. 4.1.2.2-1: Reaktionsschema der Fructosedehydratisierung in Methanol.

In folgender Abb. 4.1.2.2-2 sind die Konzentration/Verweilzeit-Kurven der beteiligten Moleküle dargestellt.

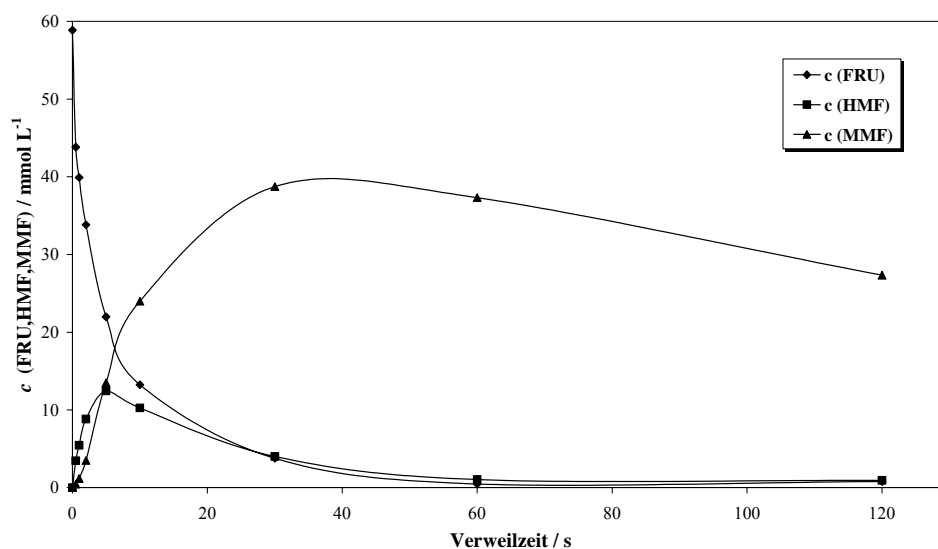


Abb. 4.1.2.2-2: c/τ -Diagramm der Dehydratisierung von Fructose zu MMF bei 180 °C, 20 MPa und 10 mmol L⁻¹ Schwefelsäurezusatz.

Der Verlauf der Kurven entspricht dem oben angegebenen Reaktionsschema einer doppelten Folgereaktion.

Bestimmung der Reaktionsordnung

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung wird die Fructosekonzentration der Feedlösung variiert und die Reaktion bei konstanten Reaktionsbedingungen von 180 °C, 20 MPa und 10 mmol L⁻¹ Schwefelsäurezusatz durchgeführt. Die Verweilzeitkurven sind in Abb. 4.1.2.2-3 aufgetragen.

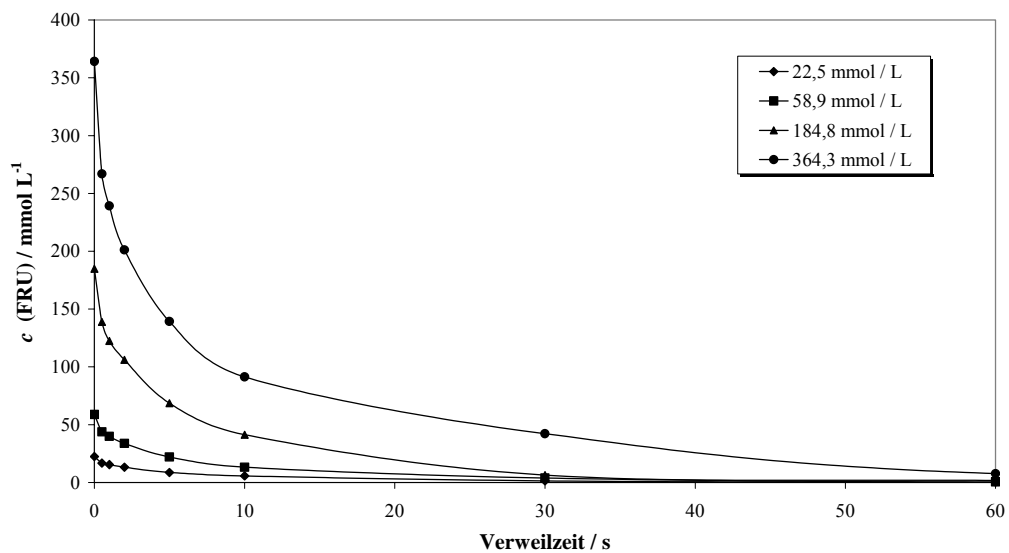


Abb. 4.1.2.2-3: c/τ -Diagramm der Fructosezersetzung in Methanol bei 180 °C, 20 MPa und 10 mmol L⁻¹ Schwefelsäurezusatz unter Variation der Anfangskonzentration an Fructose.

Nach der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten^[105] wird für jede Ausgangskonzentration c_0 die Reaktionsgeschwindigkeit r bestimmt. Eine Auftragung der logarithmierten Werte von c_0 und r ergeben im Falle einer Reaktion erster Ordnung eine Gerade mit der Steigung 1. Tab. 4.1.2.2-1 zeigt die Werte für die in Abb. 4.1.2.2-4 aufgetragenen Gerade.

Tab. 4.1.2.2-1: Werte zur Bestimmung der Reaktionsordnung des Fructoseabbaus in Methanol bei 180 °C, 20 MPa und 10 mmol L⁻¹ Schwefelsäurezusatz.

$c_0(\text{FRU})$ / mmol L ⁻¹	r / mmol L ⁻¹ s ⁻¹	$\lg c_0/c^\ominus$	$\lg r/r^\ominus$
22,5	11,4	1,35	1,06
58,9	30,1	1,77	1,48
184,8	91,9	2,27	1,96
364,3	194,7	2,56	2,29

$c^\ominus = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $r^\ominus = 1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

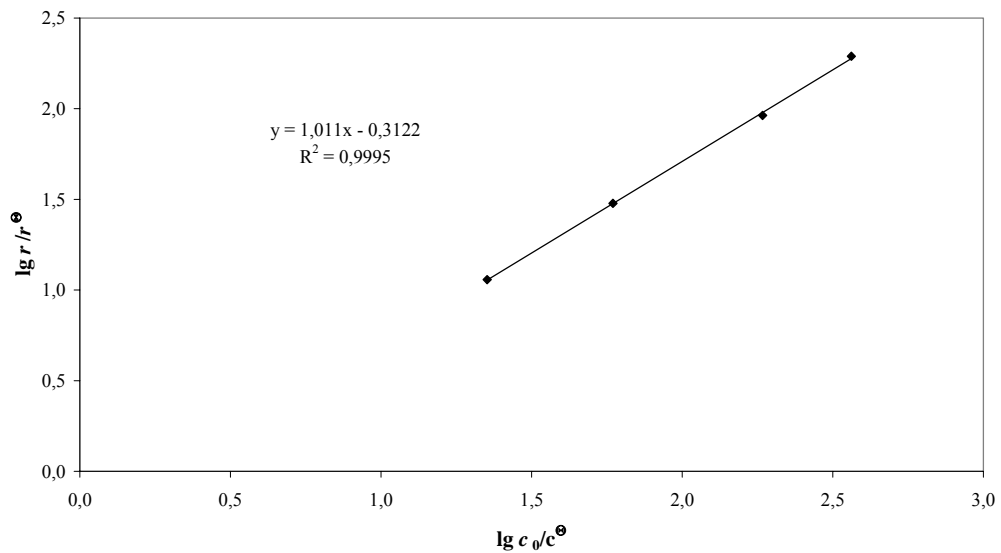


Abb. 4.1.2.2-4: Bestimmung der Reaktionsordnung des Fructoseabbaus in Methanol bei 180 °C, 20 MPa und 10 mmol L⁻¹ Schwefelsäurezusatz. Das Bestimmtheitsmaß des Regressionfits R^2 ist mit 99,95 % angegeben.

Die Reaktionsordnung kann demnach mit eins angegeben werden.

Temperaturvariation

Das Ergebnis der Temperaturvariation bei der Dehydratisierung von Fructose in Methanol ist in Abb. 4.1.2.2-5 gegeben. Da HMF und MMF Wertprodukte darstellen, sind beide Selektivitäten aufgetragen.

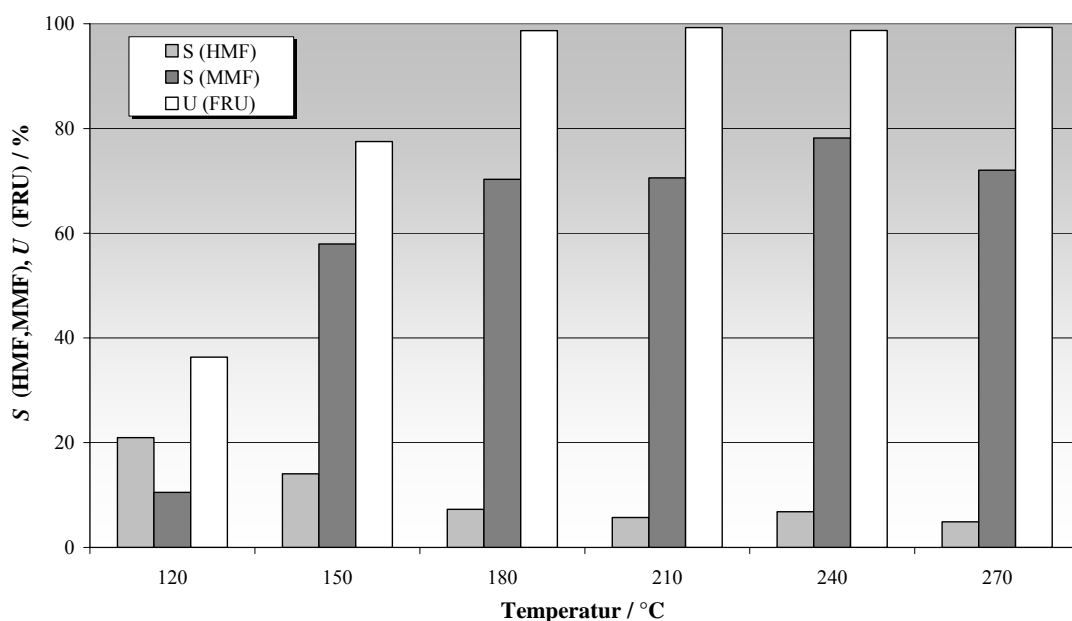


Abb. 4.1.2.2-5: Maximale Selektivitäten bzgl. HMF und MMF sowie erreichter Umsatzgrad bei der Dehydratisierung von Fructose in Methanol im Temperaturbereich von 120 bis 270 °C bei 20 MPa und 10 mmol L⁻¹ Schwefelsäure.

Bei 240 °C ist eine Gesamtausbeute an Wertprodukten von 85 % zu erreichen. Eine kinetische Auswertung ergibt eine Aktivierungsenergie von 80 kJ mol⁻¹ und einen präexponentiellen Faktor von $3 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ für den Fructoseabbau im gemessenen Temperaturbereich bei 20 MPa und 10 mmol L⁻¹ Schwefelsäurezusatz. Die entsprechenden Diagramme sind in Kap. 8.2 dargestellt.

Druckvariation

Das Resultat der Druckvariation bei der Dehydratisierung von Fructose in Methanol ist in Abb. 4.1.2.2-6 gegeben.

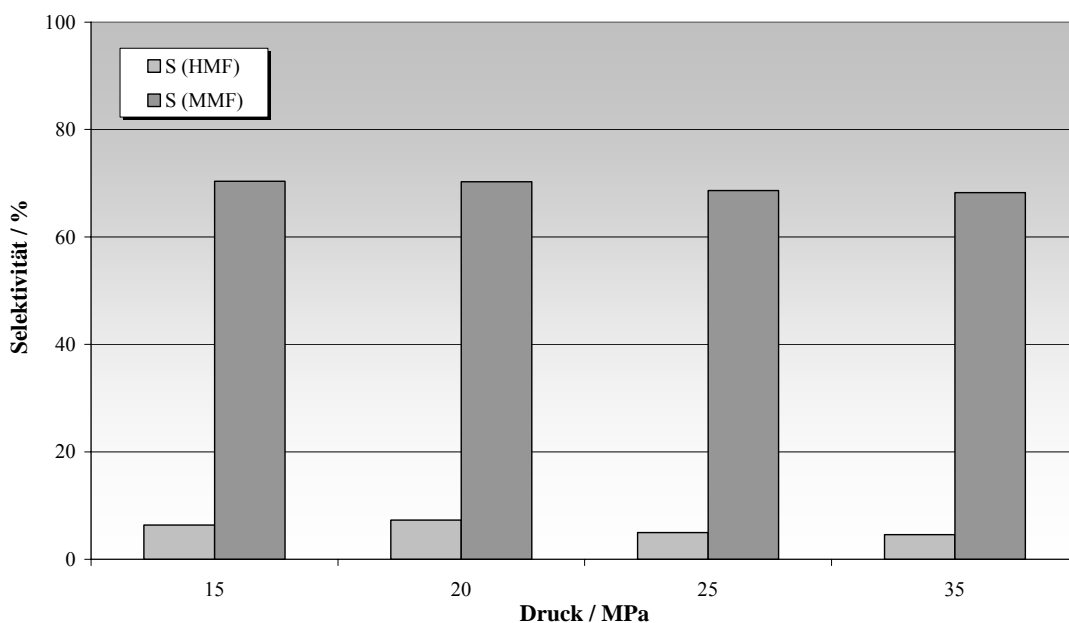


Abb. 4.1.2.2-6: Selektivitäten bzgl. HMF und MMF bei der Dehydratisierung von Fructose in Methanol bei 180 °C, $\tau = 30$ s und 10 mmol L⁻¹ Schwefelsäure. Der Fructoseumsatz beträgt jeweils mehr als 95 %.

Die Ausbeuten an HMF und MMF sind bei konstanter Verweilzeit weitgehend unabhängig vom Druck. Eine kinetische Auswertung der Daten ergibt ein Aktivierungsvolumen von $-1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Die korrespondierenden Diagramme sind in Kap. 8.2 dargestellt. Die Unabhängigkeit der Ausbeuten vom Druck lassen sich wie folgt erklären. Da sich sowohl die HMF- als auch die MMF-Selektivitäten nicht ändern, müssen im Reaktionsnetzwerk die Reaktionsgeschwindigkeiten aller Teilschritte gleich unabhängig vom Druck sein. Eine Diskussion des Aktivierungsvolumens gestaltet sich zwar in komplexen Reaktionsnetzwerken immer schwierig, der äußerst geringe Wert von $\approx -1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ unterstützt aber die oben genannte These.

Variation der Katalysatorkonzentration

Das Ergebnis der Variation der Katalysatorkonzentration bei der Dehydratisierung von Fructose in Methanol ist in Abb. 4.1.2.2-7 gegeben.

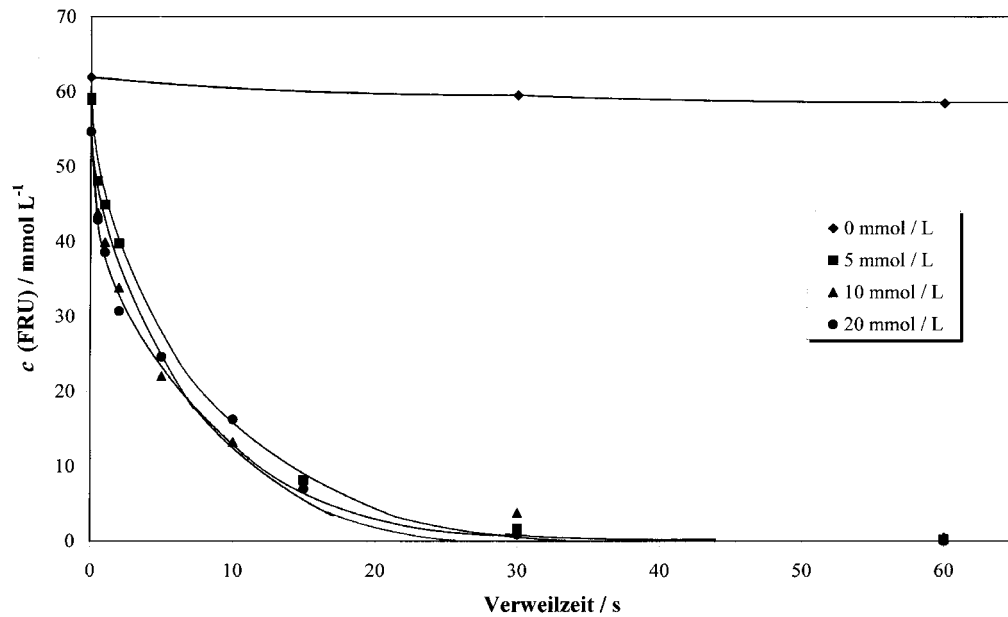


Abb. 4.1.2.2-7: Abbaugeschwindigkeit der Fructose in Methanol bei 180 °C, 20 MPa und variierender Schwefelsäurekonzentration.

In Abwesenheit von Säure als Katalysator findet nur ein sehr geringer Fructoseumsatz statt. Die Zugabe von 5 mmol L⁻¹ Schwefelsäure beschleunigt die Reaktion enorm. Eine weitere Erhöhung der Säurekonzentration bewirkt nur eine geringe Steigerung der Umsatzgeschwindigkeit. In nachstehender Abb. 4.1.2.2-8 sind die Ausbeuten der Wertprodukte in Abhängigkeit der Schwefelsäurekonzentration aufgetragen.

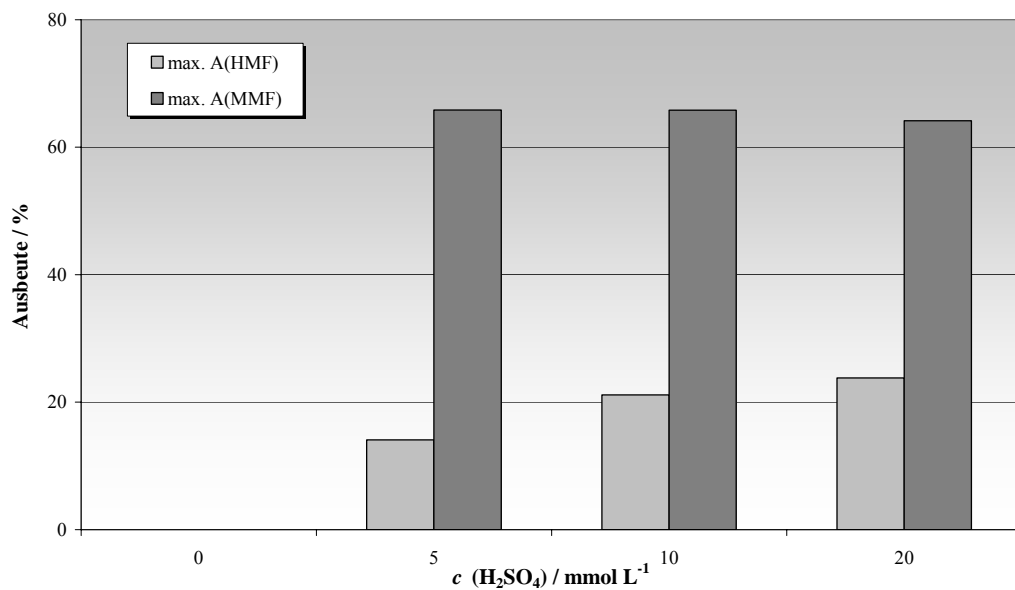


Abb. 4.1.2.2-8: Maximal erreichbare Ausbeuten an HMF und MMF bei der Dehydratisierung von Fructose in Methanol bei 180 °C und 20 MPa unter Variation der Katalysatorkonzentration. Die Werte beziehen sich auf unterschiedliche Verweilzeiten.

Bei der unkatalysierten Dehydratisierung von Fructose in Methanol entsteht kein HMF (demnach auch kein MMF). Damit Fructose dehydratisieren kann, muss Säure als Katalysator anwesend sein. Dieses Phänomen wurde zuvor schon im Lösungsmittel Aceton/Wasser (90:10 L L⁻¹) beobachtet. Sowohl in Methanol, als auch in Aceton/Wasser sind höhere Ausbeuten an HMF mit steigender Katalysatorkonzentration zu erreichen.

Modelldiskriminierung

Für die Fructosedehydratisierung in heißem Hochdruckmethanol lassen sich aus den experimentell bestimmten c/τ -Diagrammen zwei Reaktionsmodelle ableiten (s. Abb. 4.1.2.2-9 und Abb. 4.1.2.2-10).

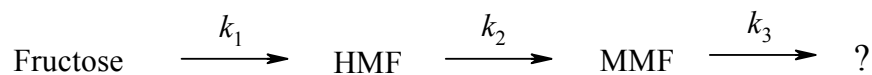


Abb. 4.1.2.2-9: **Modell 1** für die Fructosedehydratisierung in heißem Hochdruckmethanol.

Dieses Modell lässt sich mit folgendem Differentialgleichungssystem mathematisch beschreiben*:

$$d[\text{FRC}]/dt = -k_1[\text{FRC}]$$

$$d[\text{HMF}]/dt = +k_1[\text{FRC}] - k_2[\text{HMF}]$$

$$d[\text{MMF}]/dt = +k_2[\text{HMF}] - k_3[\text{MMF}]$$

$$d[\text{NP}]/dt = +k_3[\text{MMF}] .$$

* Der Terminus dc/dt wird an dieser Stelle der Einfachheit halber verwendet. Die korrekte Bezeichnung lautet $u_x \cdot \frac{\partial c}{\partial x}$ (aus der Bilanzgleichung des verwendeten Rohrreaktors, vgl. Kap.5).

Aufgrund der aus dem c/τ -Diagramm ersichtlichen Gleichgewichtsreaktion des HMFs wird das Modell umgestellt:

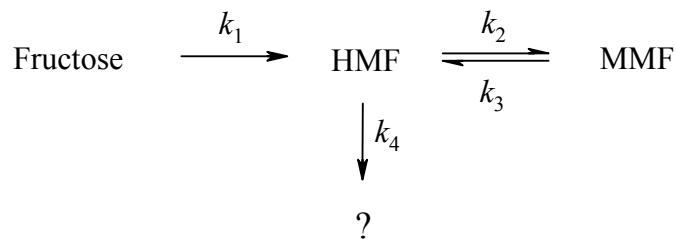


Abb. 4.1.2.2-10: **Modell 2** für die Fructosedehydratisierung in heißem Hochdruckmethanol.

Dieses Modell ist mit folgendem Differentialgleichungssystem mathematisch beschreibbar:

$$d[\text{FRC}]/dt = -k_1[\text{FRC}]$$

$$d[\text{HMF}]/dt = +k_1[\text{FRC}] - k_2[\text{HMF}] + k_3[\text{MMF}] - k_4[\text{HMF}]$$

$$d[\text{MMF}]/dt = +k_2[\text{HMF}] - k_3[\text{MMF}]$$

$$d[\text{NP}]/dt = +k_4[\text{HMF}] .$$

Unter Verwendung der in Kap. 5.3.2 vorgestellten Kinetiksoftware sind beide Modelle an die experimentellen Daten angepasst worden und die Ergebnisse der Parameteranpassung (s. Tab. 4.1.2.2-2 und Tab. 4.1.2.2-3) grafisch dargestellt (s. Abb. 4.1.2.2-11 und Abb. 4.1.2.2-12). Die Werte der Konzentrationen sind mittels Gl. 5.3-1 dichtekorrigiert.

Tab. 4.1.2.2-2: Ergebnis der Parameteranpassung für **Modell 1**.

Parameter	Wert / s ⁻¹	abs. Fehler / s ⁻¹	rel. Fehler / %
k_1	2,51	±0,22	±8,8
k_2	2,43	±0,24	±10,0
k_3	0,07	±0,01	±7,4

Tab. 4.1.2.2-3: Ergebnis der Parameteranpassung für **Modell 2**.

Parameter	Wert / s ⁻¹	abs. Fehler / s ⁻¹	rel. Fehler / %
k_1	2,88	±0,12	±4,3
k_2	2,86	±0,15	±5,3
k_3	0,27	±0,04	±13,2
k_4	0,58	±0,06	±10,6

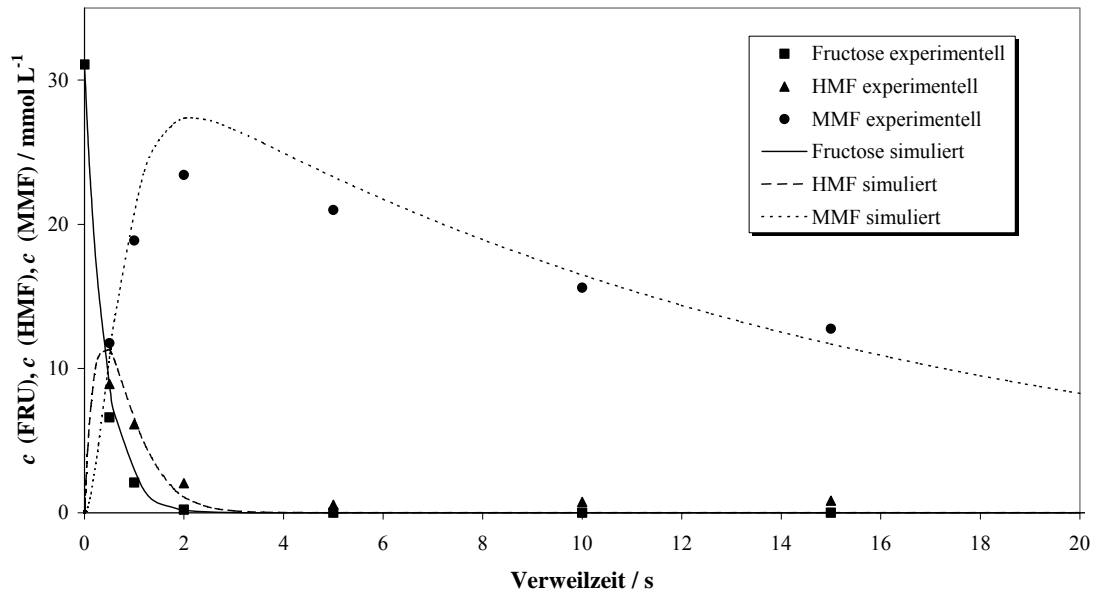


Abb. 4.1.2.2-11: Experimentelle und simulierte Daten (**Modell 1**) der Fructosedehydratisierung in Methanol bei 240 °, 20 MPa und 10 mmol L^{-1} Schwefelsäurezusatz. $\text{FQS}^* = 1,797$.

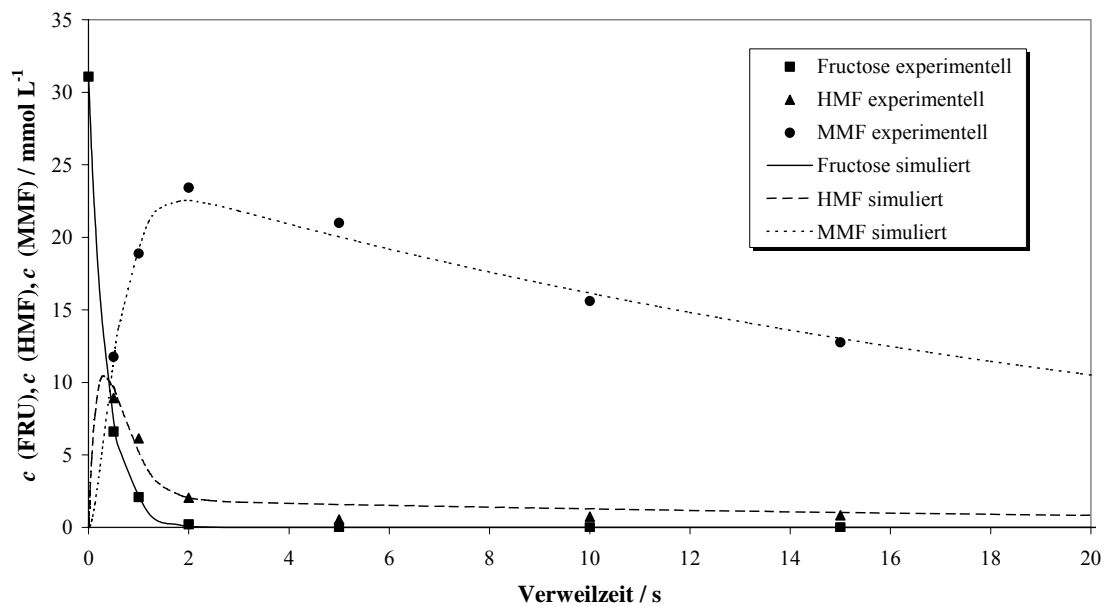


Abb. 4.1.2.2-12: Experimentelle und simulierte Daten (**Modell 2**) der Fructosedehydratisierung in Methanol bei 240 °, 20 MPa und 10 mmol L^{-1} Schwefelsäurezusatz. $\text{FQS} = 0,294$.

Für beide Modelle lassen sich mathematische Ausdrücke herleiten, welche die integrale Selektivität bezüglich des Produktes (MMF) in Abhängigkeit des Umsatzes (Fructose) angeben. Die Herleitungen sind in Kap. 8.5 dargestellt. In Abb. 4.1.2.2-13 und Abb. 4.1.2.2-14 sind die Selektivität/Umsatz-Diagramme der Fructosedehydratisierung in

* Fehlerquadratsumme

Methanol bei 240 °C unter Säurekatalyse dargestellt. Die experimentellen Daten sind der mathematischen Simulation beider Modelle gegenübergestellt.

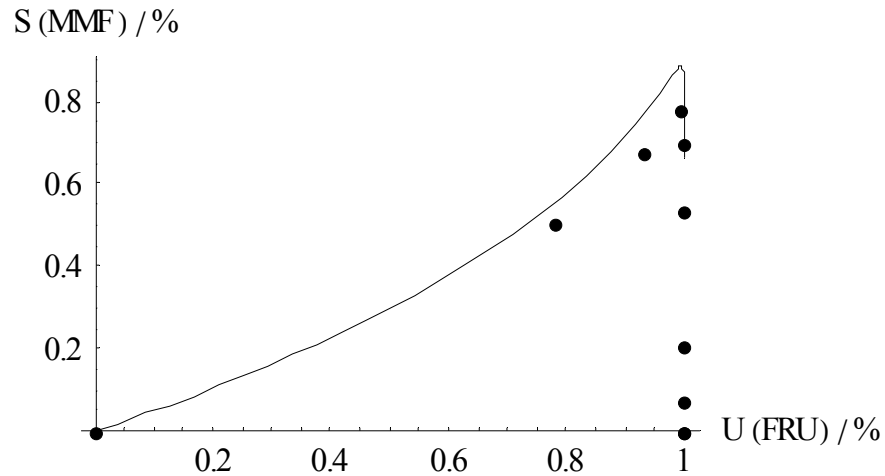


Abb. 4.1.2.2-13: S/U -Diagramm der Fructosedehydratisierung in Methanol bei 240 °C, 20 MPa und 10 mmol L^{-1} Schwefelsäurezusatz. Experimentelle Daten (Punkte) und Simulation (Linie) des **Modells 1**.

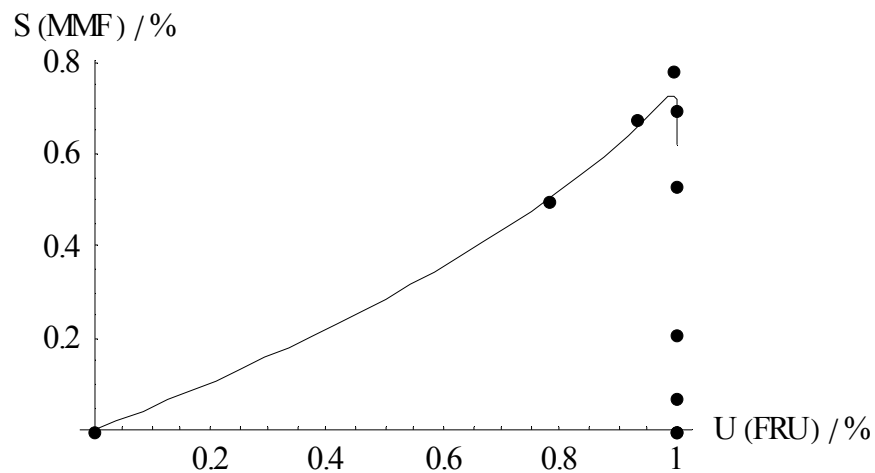


Abb. 4.1.2.2-14: S/U -Diagramm der Fructosedehydratisierung in Methanol bei 240 °C, 20 MPa und 10 mmol L^{-1} Schwefelsäurezusatz. Experimentelle Daten (Punkte) und Simulation (Linie) des **Modells 2**.

Die Simulation des zweiten Modells stimmt sowohl im c/τ - als auch im S/U -Diagramm besser mit den experimentellen Daten überein. Demnach läuft die Dehydratisierungsreaktion der Fructose in heißem Hochdruckmethanol eher nach diesem vorgeschlagenen Mechanismus ab.

4.1.3 Essigsäure als Reaktionsmedium

4.1.3.1 Lösungsmiteileigenschaften

Die kritischen Daten von Essigsäure sind $T_c = 321,3\text{ °C}$ und $p_c = 5,8\text{ MPa}$ ^[99]. Die Fructoselöslichkeit in Essigsäure wurde bei 25 °C und $0,1\text{ MPa}$ zu $21,5\text{ g L}^{-1}$ bestimmt. Die sich einstellende Tautomerendistribution konnte nicht bestimmt werden, da die erhaltenen NMR-Spektren nicht auswertbar sind. Obwohl Essigsäure selbst als Katalysator für die Dehydratisierung der Fructose fungieren kann, wurden dennoch 10 mmol L^{-1} Schwefelsäure eingesetzt, um die Ergebnisse besser mit den Resultaten aus Aceton/Wasser und Methanol vergleichen zu können.

4.1.3.2 Dehydratisierung von Fructose

Die Dehydratisierung von Fructose in Essigsäure erfolgt nach einer ähnlichen Sequenz wie in Methanol. Zuerst wird aus dem Kohlenhydrat HMF gebildet, welches an seiner Hydroxylgruppe mit Lösungsmittelmolekülen derivatisiert wird. Das so gebildete 5-Acetoxymethylfurfural (AMF) ist allerdings unter den Reaktionsbedingungen stabil. Die Reaktionssequenz ist in Abb. 4.1.3.2-1 veranschaulicht.

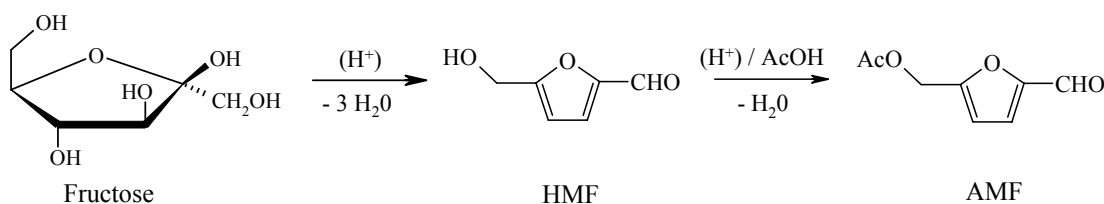


Abb. 4.1.3.2-1: Reaktionssequenz der Dehydratisierung von Fructose in Essigsäure.

Folgende Abb. 4.1.3.2-2 zeigt das c/τ -Diagramm des Fructoseabbaus in Essigsäure bei 180 °C , 20 MPa und 10 mmol L^{-1} Schwefelsäurezusatz.

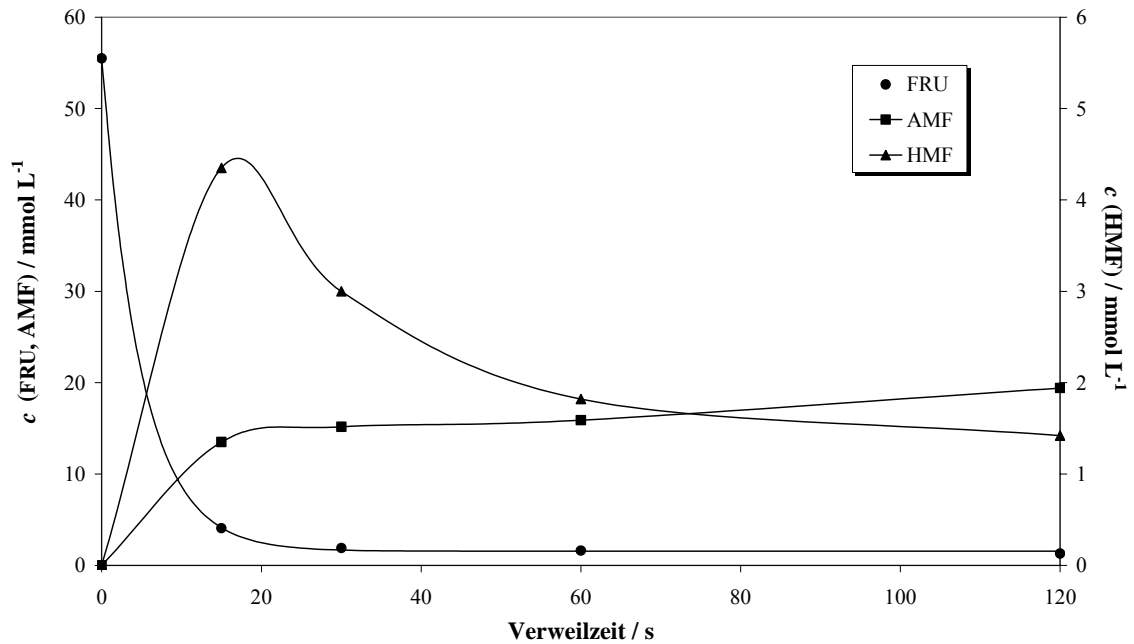


Abb. 4.1.3.2-2: c/τ - Diagramm der Dehydratisierung von Fructose in Essigsäure bei 180 °C, 20 MPa und 10 mmol L⁻¹ Schwefelsäurezusatz.

Die Kurvenverläufe entsprechen der oben beschriebenen Reaktionssequenz. HMF wird nur in sehr geringen Konzentrationen gebildet. Nach 120 s ist AMF mit einer Ausbeute von 35 % gebildet worden.

4.1.4 Vergleich der Resultate

Abb. 4.1.4-1 stellt vergleichend die Umsatzgeschwindigkeit der Fructose in den untersuchten Reaktionsmedien dar.

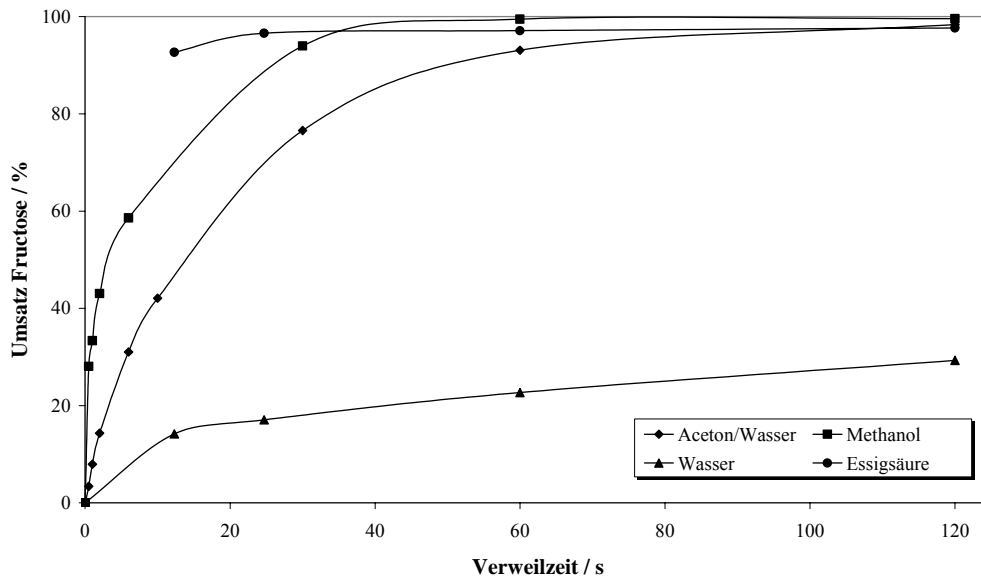


Abb. 4.1.4-1: Umsatzgeschwindigkeit der Fructose in den verwendeten Lösungsmitteln bei 180 °C, 20 MPa und 10 mmol L⁻¹ Schwefelsäurezusatz.

Der Fructoseabbau erfolgt in den verschiedenen Reaktionsmedien unterschiedlich schnell. Auffällig ist, dass in den organischen Medien die Geschwindigkeit des Fructoseabbaus um einiges größer ist, als im wässrigen Reaktionsmedium. In Abb. 4.1.4-2 sind die erreichten Ausbeuten an Wertprodukten (HMF + HMF-Derivat) in den verschiedenen Lösungsmitteln gegenübergestellt.

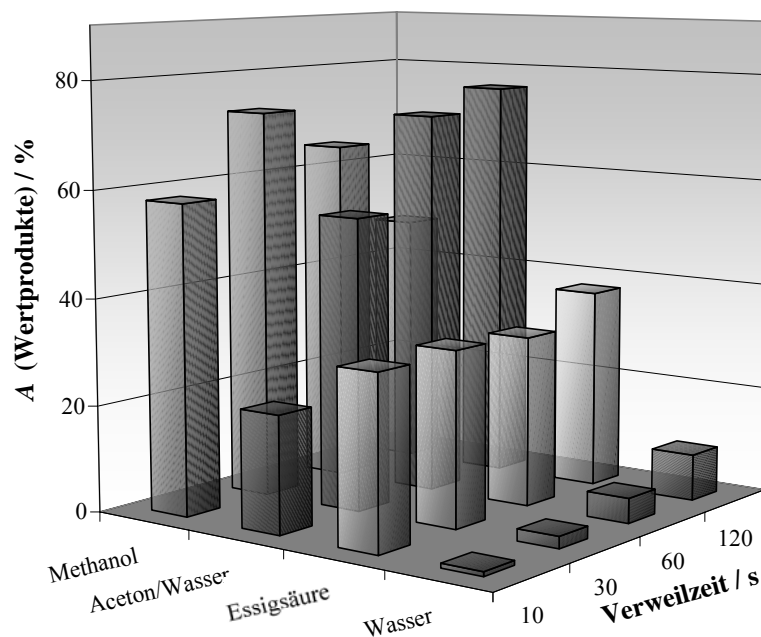


Abb. 4.1.4-2: Vergleich der Ausbeuten an Wertprodukten (HMF + HMF-Derivat) in den verwendeten Lösungsmitteln bei 180 °C, 20 MPa und 10 mmol L⁻¹ Schwefelsäurezusatz.

In Methanol und Aceton/Wasser sind Gesamtausbeuten von über 75 % zu erreichen. Zählt man das Nebenprodukt Furfural ebenfalls zu den Wertprodukten, so erhöht sich der Wert in allen Lösungsmitteln um ca. 4-5 %. In jedem Reaktionsmedium werden weitere Produkte gebildet, die nicht quantifizierbar bzw. im Rahmen dieser Arbeit nicht qualifizierbar sind. In Abb. 4.1.4-3 ist die Kohlenstoffbilanz aus den HPLC-Analysen für die verwendeten Lösungsmitteln aufgetragen.

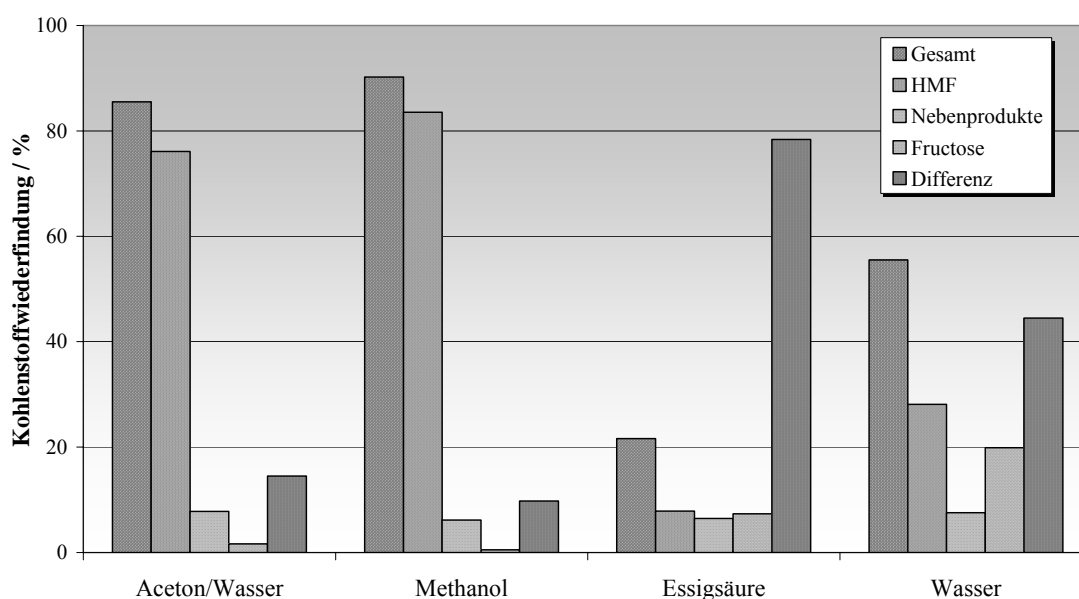


Abb. 4.1.4-3: Kohlenstoffwiederfindung in den verwendeten Lösungsmitteln bei 180 °C, 20 MPa und 10 mmol L⁻¹ Schwefelsäurezusatz.

Die Kohlenstoffwiederfindung (*TRC*) beträgt 85,5 % (Aceton/Wasser), 90,2 % (Methanol), 21,6 % (Essigsäure) und 55,5 % (Wasser). Die Differenz zu den theoretisch möglichen 100 % gibt die Kohlenstoffmenge an, die in Huminstoffe oder sonstige nicht bestimmbare Neben- bzw. Folgeprodukte umgesetzt wird. In Essigsäure als Reaktionsmedium lässt sich der geringe *TRC*-Wert sehr wahrscheinlich auf die Acetylierungsreaktion der Fructose mit den Lösungsmittelmolekülen zurückführen. Dieses Produkt ist nicht mit dem verwendeten HPLC-Analysensystem quantifizierbar.

4.2 Herstellung von Milchsäure

Wie in Kap. 2.6.3 bereits erläutert, wird beim Abbau von Kohlenhydraten in wässrigen Medien Milchsäure als Produkt gebildet. Beim Einsatz von Alkali sind dabei Selektivitäten bis zu 25 % (mol mol^{-1}) erreichbar^[89]. Unter Säurekatalyse bildet sich vornehmlich HMF und so gut wie keine Milchsäure.

In SCW sind geringe Mengen an Milchsäure bei der Umsetzung von Glucose gefunden worden. Beim Einsatz von Zuckerfragmenten wie z. B. Pyruvaldehyd oder Glycerinaldehyd wird über höhere Ausbeuten von 40 % (mol mol^{-1}) berichtet^[90].

Beim Zusatz katalytischer Mengen Zinksulfat im Reaktionsmedium konnte beim Fructoseabbau in heißem Hochdruckwasser bei 280 °C und 25 MPa eine deutliche Steigerung der Milchsäureausbeute gefunden werden^[101]. Dieses Verfahren produziert Milchsäure, die nicht als Alkalisalz (alkalischer Zuckerabbau bzw. fermentative Herstellung), sondern als freie Säure vorliegt. Eine Freisetzung der Säure aus ihrem Salz mit Hilfe von Schwefelsäure wäre demnach überflüssig. Die Verifizierung der von Hirth publizierten Ergebnisse sind in Kap. 8.3 gezeigt.

Eine detaillierte Untersuchung des Reaktionsgeschehens des katalytischen Abbaus von Kohlenhydraten mittels Zinksulfat und anderen Elektrolyten in heißem Hochdruckwasser wird in den folgenden Abschnitten dargestellt.

4.2.1 Umsetzung von Fructose in heißem Hochdruckwasser

Reaktionsverlauf

Beispielhaft ist der Verlauf der Konzentrationen der analysierbaren Substanzen für die mit 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfat katalysierte Umsetzung von Fructose in heißem Hochdruckwasser (280 °C, 25 MPa) zu Milchsäure in Abb. 4.2.1-1 gezeigt.

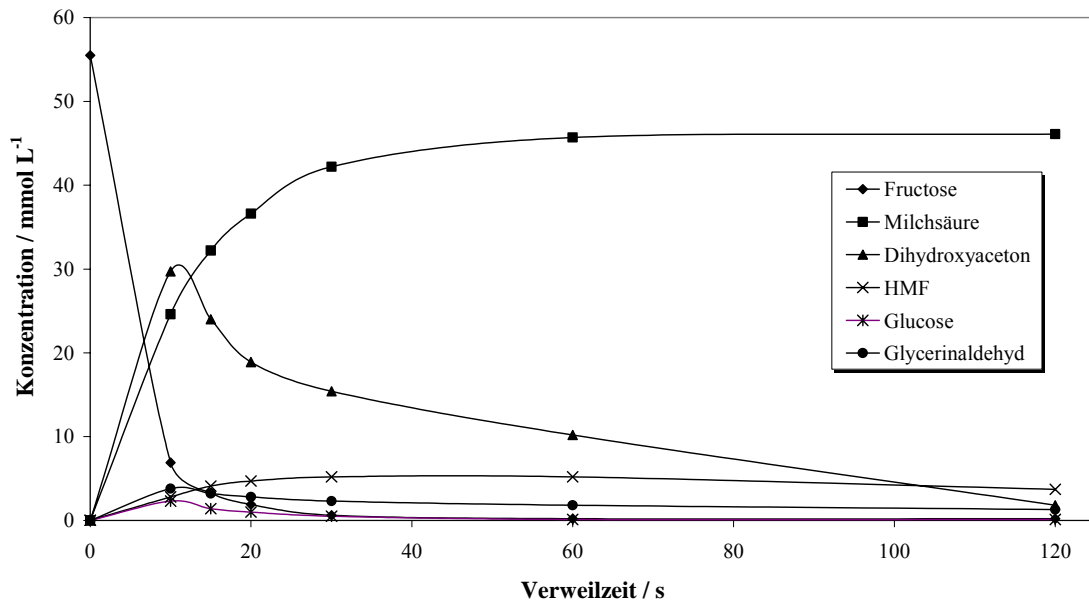


Abb. 4.2.1-1: Die mit 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfat katalysierte Umsetzung von Fructose in heißem Hochdruckwasser bei 280 °C und 25 MPa.

Aufgrund einer Dehydratisierungsreaktion wird aus Fructose HMF gebildet. Parallel dazu findet eine Fragmentierungsreaktion des Kohlenhydrates zu Dihydroxyaceton und Glycerinaldehyd statt. In einer Folgereaktion bilden diese Spezies Pyruvaldehyd, welcher weiter zu Milchsäure umgesetzt wird. Die dargestellten Kurven weisen Verläufe auf, welche für Folge- und Parallelreaktionen typisch sind. Zum Ende der Reaktion stellt Milchsäure das Hauptprodukt dar, welches unter den gegebenen Reaktionsbedingungen im untersuchten Verweilzeitbereich nicht weiter umgesetzt wird. Das Reaktionsgeschehen entspricht den in Kap. 2.5.5 und 2.6.3 vorgestellten Reaktionsnetzwerken. Der Einsatz von Zinksulfat ändert diese nicht grundlegend. Allerdings werden einzelne Reaktionspfade begünstigt (stark erhöhte Milchsäureausbeute), was eindeutig für eine katalytische Aktivität des Zinksulfats spricht.

Bestimmung der Reaktionsordnung

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung wird die Fructosekonzentration der Feedlösung variiert und die Reaktion bei konstanten Reaktionsbedingungen durchgeführt. Die c/τ -Diagramme sind in Abb. 4.2.1-2 aufgetragen.

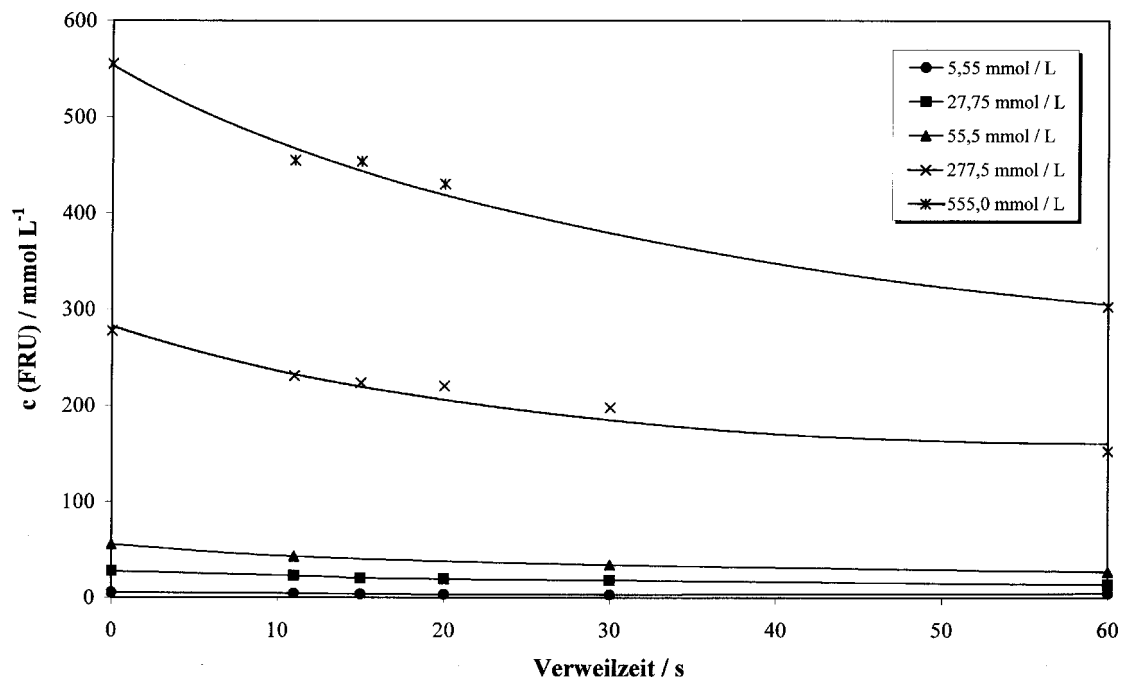


Abb. 4.2.1-2: c/τ -Diagramm der Fructosezersetzung in Wasser bei 200 °C, 25 MPa und 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfatzusatz unter Variation der Anfangskonzentration an Fructose.

Nach der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten^[105] wird für jede Ausgangskonzentration c_0 die Reaktionsgeschwindigkeit r bestimmt. Eine Auftragung der logarithmierten Werte von c_0 und r ergeben im Falle einer Reaktion erster Ordnung eine Gerade mit der Steigung eins. Tab. 4.2.1-1 zeigt die Werte für die in Abb. 4.2.1-3 aufgetragene Gerade.

Tab. 4.2.1-1: Werte zur Bestimmung der Reaktionsordnung des Fructoseabbaus in Wasser bei 200 °C, 25 MPa und 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfatzusatz.

$c_0(\text{Fructose})$ / mmol L^{-1}	r / $\text{mmol L}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\lg c_0/c^\ominus$	$\lg r/r^\ominus$
5,55	0,09	0,744	-1,067
27,75	0,44	1,443	-0,359
55,51	1,12	1,744	0,050
277,53	4,23	2,443	0,626
555,06	9,14	2,744	0,961

$c^\ominus = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $r^\ominus = 1 \text{ mmol L}^{-1} \text{s}^{-1}$

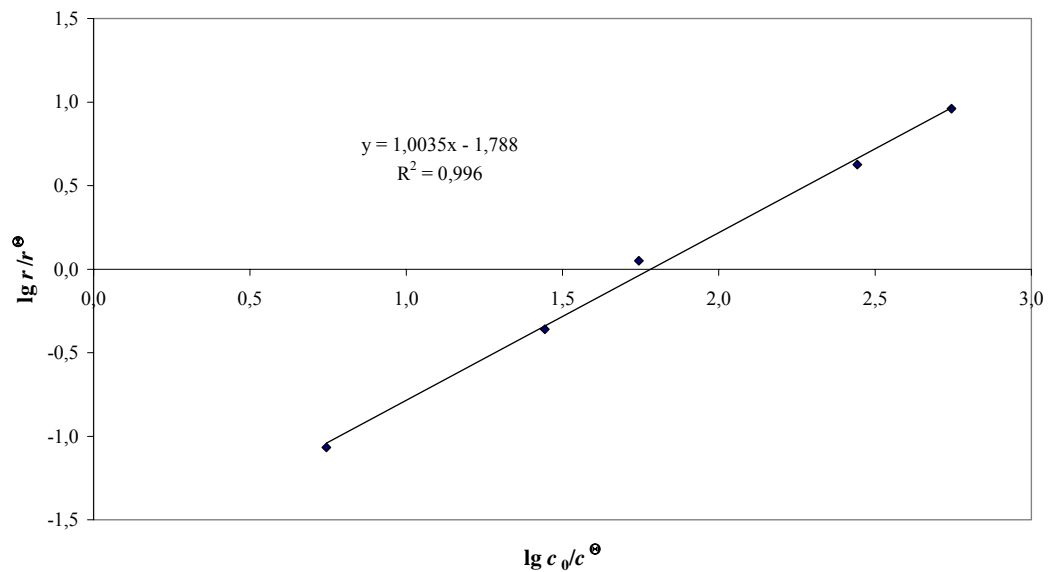


Abb. 4.2.1-3: Bestimmung der Reaktionsordnung des Fructoseabbaus in Wasser bei 200 °C, 25 MPa und 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfatzusatz. Das Bestimmtheitsmaß des Regressionfits R^2 ist mit 99,6 % angegeben.

Die Reaktionsordnung kann demnach mit eins angegeben werden.

Temperaturvariation

Um den Temperatureinfluss auf die Bildung von Milchsäure aus Fructose zu untersuchen, wurden Messreihen im Temperaturbereich zwischen 200 und 300 °C bei 25 MPa und Verweilzeiten zwischen 10 und 180 s durchgeführt. Abb. 4.2.1-4 zeigt die Umsatzgeschwindigkeit der Fructose für die mit 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfat katalysierte Reaktion. Wie man erkennen kann, wird Fructose bei 280 °C bereits nach 30 s vollständig umgesetzt.

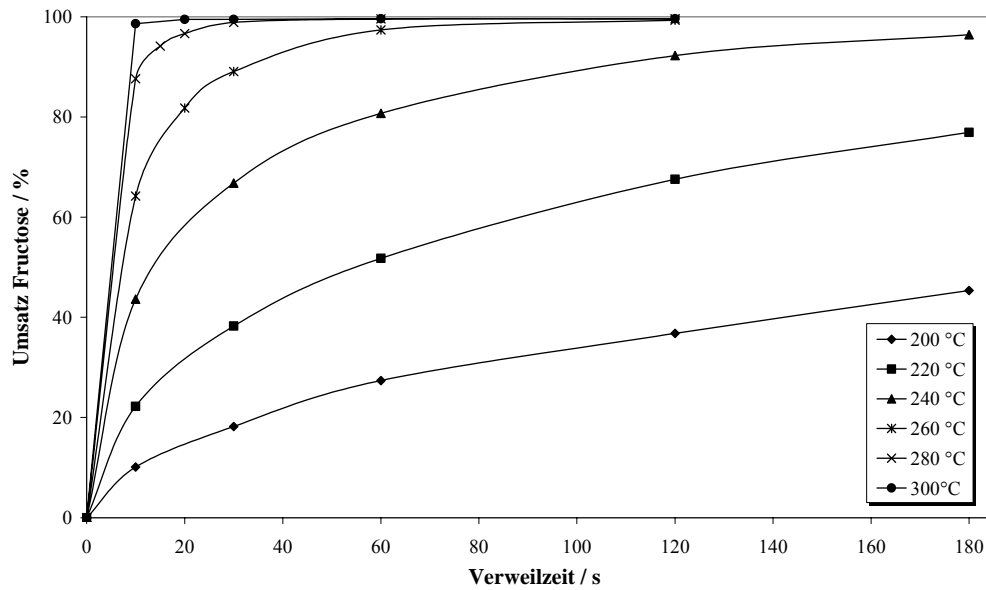


Abb. 4.2.1-4: Die mit 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfat katalysierte Umsetzung von Fructose in heißem Hochdruckwasser (200 bis 300 °C, 25 MPa).

Die kinetische Auswertung dieser Versuchsreihe (s. Kap. 8.3) ergibt eine Aktivierungsenergie für den Fructoseabbau von 96 kJ mol^{-1} . Die innerhalb dieser Messreihen erreichten Milchsäureselektivitäten sind in Abb. 4.2.1-5 dargestellt.

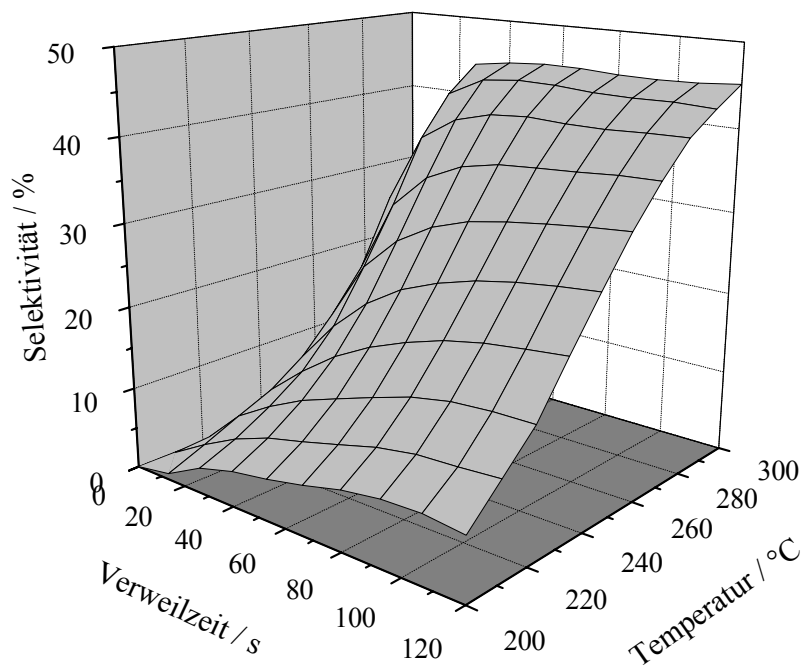


Abb. 4.2.1-5: Milchsäureselektivitäten im Temperaturbereich von 200 bis 300 °C und Verweilzeitbereich von 10 bis 120 s bei 25 MPa und 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfatzusatz.

Die Selektivität bezieht sich hierbei auf die Reaktion *Fructose* \rightarrow 2 *Milchsäure*. Die stöchiometrischen Koeffizienten sind bei der Berechnung berücksichtigt. Da ein Selektivitätsmaximum noch nicht erreicht ist, wurde in weiteren Messreihen die Temperatur erhöht, um gegebenenfalls die Selektivität weiter zu erhöhen. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.2.1-6 dargestellt.

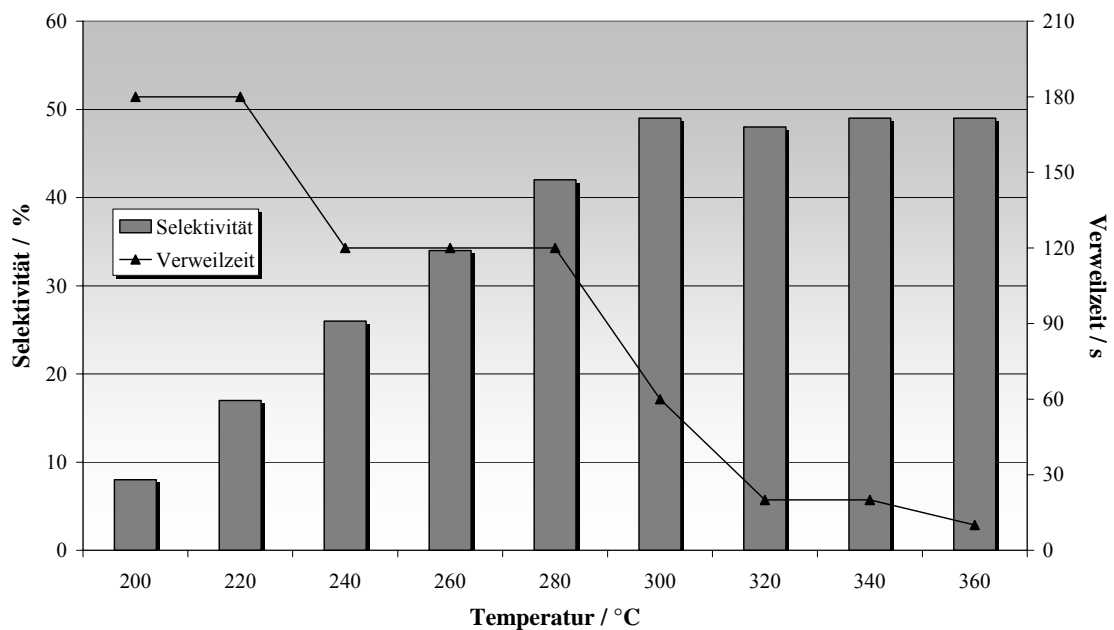


Abb. 4.2.1-6: Milchsäureselektivitäten bei der Umsetzung von Fructose in heißem Hochdruckwasser im Temperaturbereich von 200 bis 360 °C bei 25 MPa und 400 ppm (g g⁻¹) Zinksulfatzusatz.

Ab 300 °C lässt sich die Milchsäureselektivität nicht durch weitere Temperaturerhöhung steigern.

Druckvariation

Folgende Abb. 4.2.1-7 zeigt die Auswirkung steigender Drücke auf das Reaktionsgeschehen.

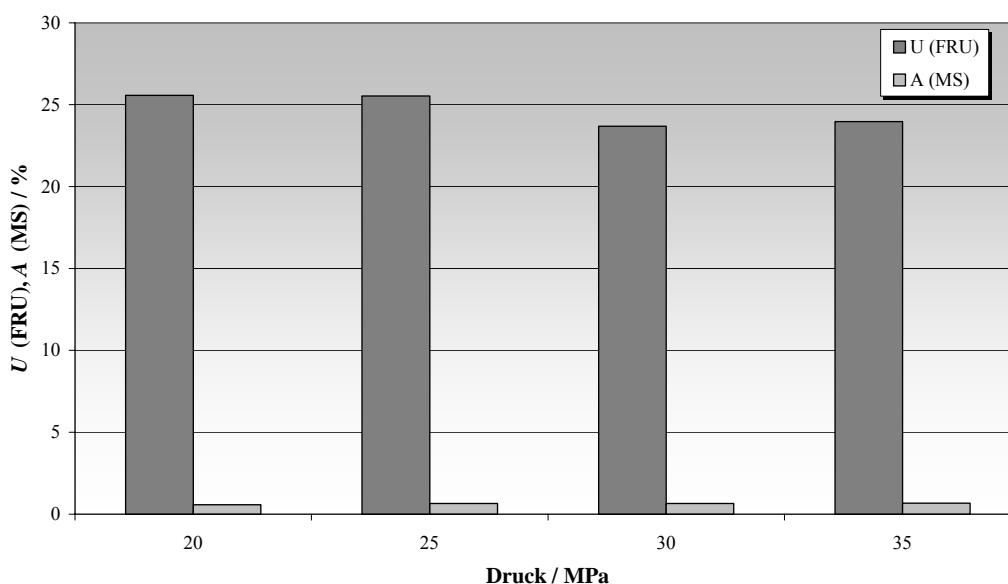


Abb. 4.2.1-7: Abhängigkeit des Fructoseumsatzes und der Milchsäureausbeute vom Druck bei 200 °C, $\tau = 30$ s und 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfatzusatz.

Mit steigendem Druck sinkt der Fructoseumsatz leicht, die Milchsäureausbeuten lassen sich durch Variation des Drucks nicht beeinflussen. Eine kinetische Auswertung dieser Versuche (s. Kap. 8.3) ergibt ein Aktivierungsvolumen von $-3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ für den Fructosezerfall unter den oben angegebenen Reaktionsbedingungen. Die Diskussion dieses Wertes ist in einem solchen komplexen Reaktionsnetzwerk nur bedingt möglich. In Kap. 4.2.3 wird die Bestimmung des Aktivierungsvolumens für die Umsetzung von Dihydroxyaceton zu Milchsäure beschrieben. Eine vergleichende Diskussion beider Werte erfolgt an dieser Stelle.

Elektrolytvariation

Zunächst wird der Einfluss verschiedener Zinksulfatkonzentrationen auf das Reaktionsgeschehen aufgezeigt. Danach werden die Ergebnisse der Umsetzung von Fructose in heißem Hochdruckwasser unter Zusatz verschiedener Elektrolyte miteinander verglichen.

Wie man in Abb. 4.2.1-8 erkennen kann wirkt sich die Katalysatorkonzentration bei der Umsetzung von Fructose in heißem Hochdruckwasser bei 260 °C, 25 MPa und Verweilzeiten von 10 s bis 120 s stark auf den Fructoseumsatz aus. Dies zeigt dass die Reaktionsgeschwindigkeit eine Funktion der Katalysatorkonzentration ist ($r = f(c_{Kat})$).

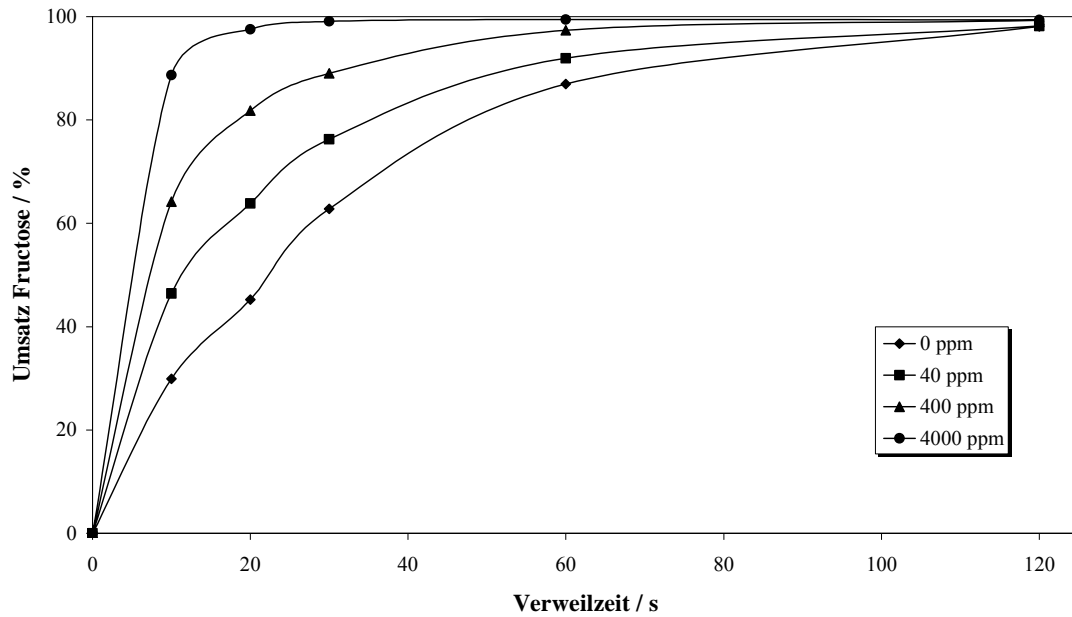


Abb. 4.2.1-8: Auswirkung unterschiedlicher Zinksulfatkonzentrationen auf den Umsatz von Fructose in heißem Hochdruckwasser bei 260 °C und 25 MPa.

Aus diesen Messdaten lässt sich eine Reaktionsordnung von 0,14 bezüglich des Katalysators ermitteln (s. Kap. 8.3). Der Einfluss der Katalysatormenge auf die Milchsäureselektivität ist in folgender Abb. 4.2.1-9 dargestellt.

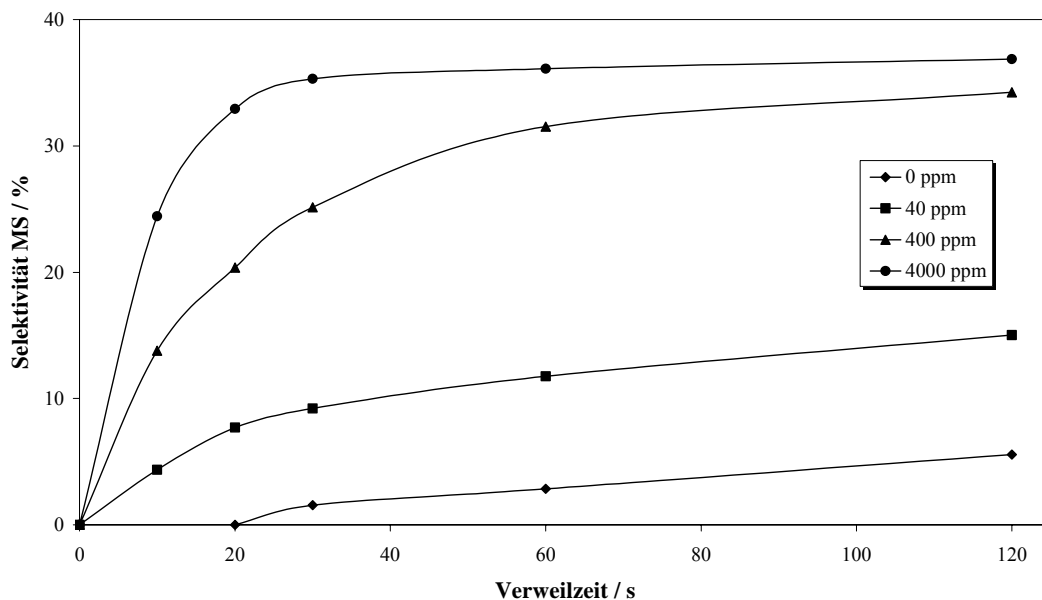


Abb. 4.2.1-9: Auswirkung unterschiedlicher Zinksulfatkonzentrationen auf die Milchsäureselektivität bei der Umsetzung von Fructose in heißem Hochdruckwasser bei 260 °C und 25 MPa.

Die nicht katalysierte Reaktion verläuft recht unselektiv, es wird sehr wenig Milchsäure gebildet. Beim Einsatz von 40 ppm (g g^{-1}) Zinksulfat erreicht die Milchsäureselektivität bereits 15 %. Bei 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfatzusatz werden 34 bzw. 37 % bei 4000 ppm (g g^{-1}) Katalysatoreinsatz erreicht. Die turnover frequencies (TOF) und turnover numbers (TON) dieser Umsetzungen sind in Tab. 4.2.1-2 präsentiert.

Tab. 4.2.1-2: Turnover frequencies (TOF)* und turnover numbers (TON) bei der katalytischen Umsetzung von Fructose zu Milchsäure in heißem Hochdruckwasser bei 260 °C und 25 MPa.

Konzentration / ppm (g g^{-1}) ZnSO_4	TOF / s^{-1}	TON / -
40	1,83	66,0
400	0,37	15,2
4000	0,22	1,6

TOF und TON sind nach folgenden Gl. 4.2.1-1 und 4.2.1-2 berechnet:

$$TOF / \text{s} = \frac{54,4 \text{ mmol Fructose}}{x \text{ mmol Kat} \cdot \tau} \quad (4.2.1-1)$$

$$TON = \frac{\text{Stoffmenge Milchsäure} / \text{mmol}}{\text{Stoffmenge Katalysator} / \text{mmol}} \quad (4.2.1-2)$$

In vorhergehenden Einzelversuchen wurde bereits die Wirkung der Elektrolyte Natrium-, Magnesium- und Zinksulfat untersucht^[101]. Die Reihe wurde um die Sulfatsalze von Aluminium, Eisen, Cobalt, Nickel und Kupfer erweitert. Insbesondere die Übergangsmetalle zeigen starke katalytische Aktivität. In Abb. 4.2.1-10 sind die erreichten Selektivitäten bezüglich Milchsäure und HMF bei der Umsetzung von Fructose in heißem Hochdruckwasser bei 280 °C, 25 MPa und 30 s Verweilzeit unter Zusatz der Übergangsmetallionen dargestellt.

* 54,4 mmol Fructose entspricht einer 98 %igen Umsetzung der eingesetzten Zuckerlösung. τ ist diejenige Verweilzeit, bei der dieser Umsatz erreicht ist.

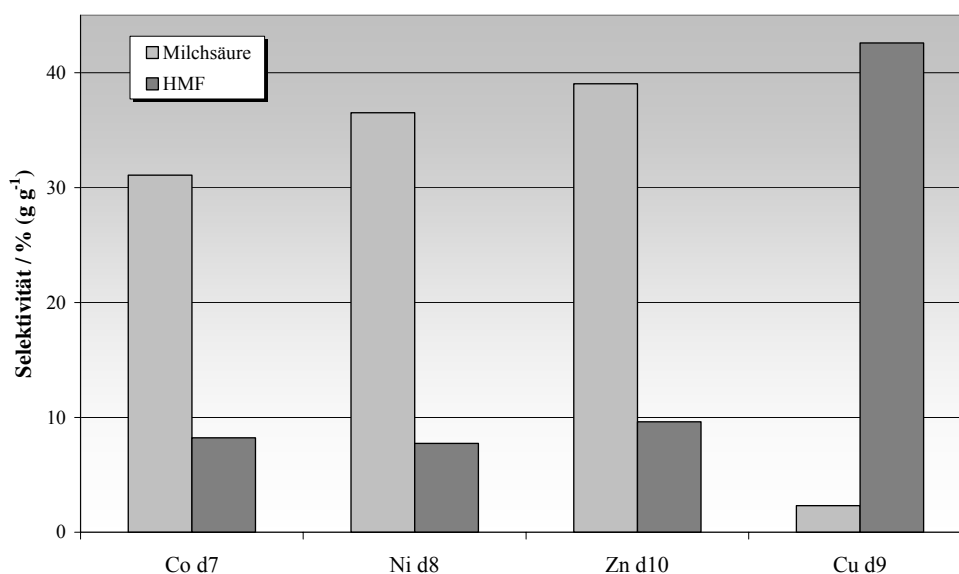


Abb. 4.2.1-10: Selektivität bezüglich Milchsäure und HMF bei der Umsetzung von Fructose bei 280 °C, 25 MPa und 30 s Verweilzeit unter Zusatz der d⁷-d¹⁰-Metallionen.

Auffällig hierbei ist die hohe Selektivität bezüglich HMF beim Zusatz von CuSO₄. Die Elektrolyte NiSO₄ und CoSO₄ zeigen nach ZnSO₄ die besten Ergebnisse der bisher getesteten Elektrolyte. Tab. 4.2.1-3 fasst alle bisher erzielten Ergebnisse zusammen.

Tab. 4.2.1-3: Selektivität bezüglich Milchsäure bei der Umsetzung von Fructose bei 280 °C, 25 MPa und 30 s Verweilzeit unter Zusatz verschiedener Elektrolyte ($c = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$).

Elektrolyt	Hirth ^[101]	Diese Arbeit
Zinksulfat	42	39
Kupfer-II-sulfat	-	2
Nickelsulfat	-	36
Cobaltsulfat	-	31
Natriumsulfat	5	-
Magnesiumsulfat	20	-
Aluminiumsulfat	-	5
Eisen-II-sulfat	-	19
ohne Zusatz	5	2

Variation der Eingangskonzentration

Bisher wurden Feedlösungen mit einer relativ geringen Eduktkonzentration (10 g L^{-1}) verwendet. Ein wesentlicher Aspekt, einen technischen Prozess wirtschaftlich zu betreiben, sind hohe Raum-Zeit-Ausbeuten. Dazu soll untersucht werden, ob sich die bisher erreichten Selektivitäten auch beim Einsatz einer möglichst hohen Eingangskonzentration erreichen lassen. Hohe Konzentrationen bedeuten dabei geringere Lösemittelmengen, woraus höhere Raum-Zeit-Ausbeuten, kleinere Anlagen (und damit geringere Investitionskosten) sowie niedrigere Energie- und Abwasserkosten resultieren. Es wurden Versuche mit einer 5-fachen (50 g L^{-1}) und einer 10-fachen (100 g L^{-1}) Konzentration bei gleich bleibendem Fructose / Katalysator-Verhältnis bei 300°C und 60 s Verweilzeit durchgeführt. Die Resultate sind in Abb. 4.2.1-11 dargestellt.

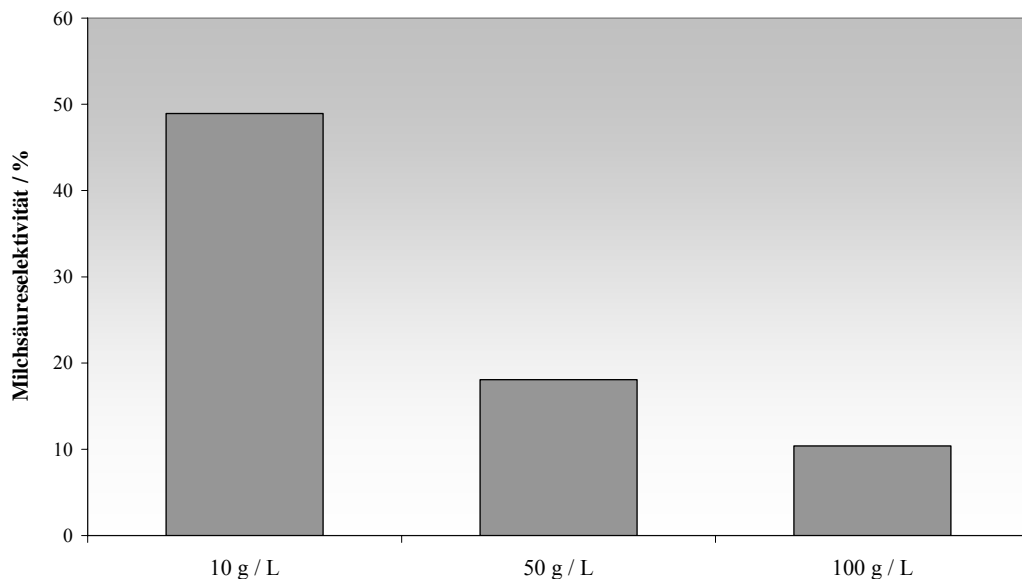


Abb. 4.2.1-11: Milchsäureselektivitäten in Abhängigkeit der Feedkonzentration bei der Umsetzung von Fructose bei 300°C und 60 s Verweilzeit bei gleich bleibendem Edukt / Katalysator-Verhältnis.

Hohe Selektivitäten sind nur beim Einsatz verdünnter Lösungen mit einer Zuckerkonzentration von 10 g L^{-1} zu erhalten. Höhere Konzentrationen führen zu einer vermehrten Nebenproduktbildung (Huminstoffe). Eine Zuckerlösung geringerer Konzentration als 10 g L^{-1} wurde nicht untersucht. Der Einsatz einer solch verdünnten Eduktlösung würde zu erhöhten spezifischen Investitions-, Energie- und Abwasserkosten führen.

4.2.2 Umsetzung von Glucose in heißem Hochdruckwasser

Glucose stellt im Gegensatz zu Fructose das weitaus günstigere Kohlenhydrat dar. Der Bulkpreis für kristalline Glucose beträgt $0,60 \text{ € kg}^{-1}$ [102]. Noch günstiger sind Stärkehydrolysate, bei denen sich der Glucosepreis nochmals reduziert. Aus diesem Grund sollte untersucht werden, ob sich Milchsäure auch aus Glucose unter dem katalytischen Einfluss von Zinksulfat bildet. Abb. 4.2.2-1 zeigt den Konzentrationsverlauf der Umsetzung von Glucose in heißem Hochdruckwasser bei 200 °C , 25 MPa und $400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{) Zinksulfatzusatz}$.

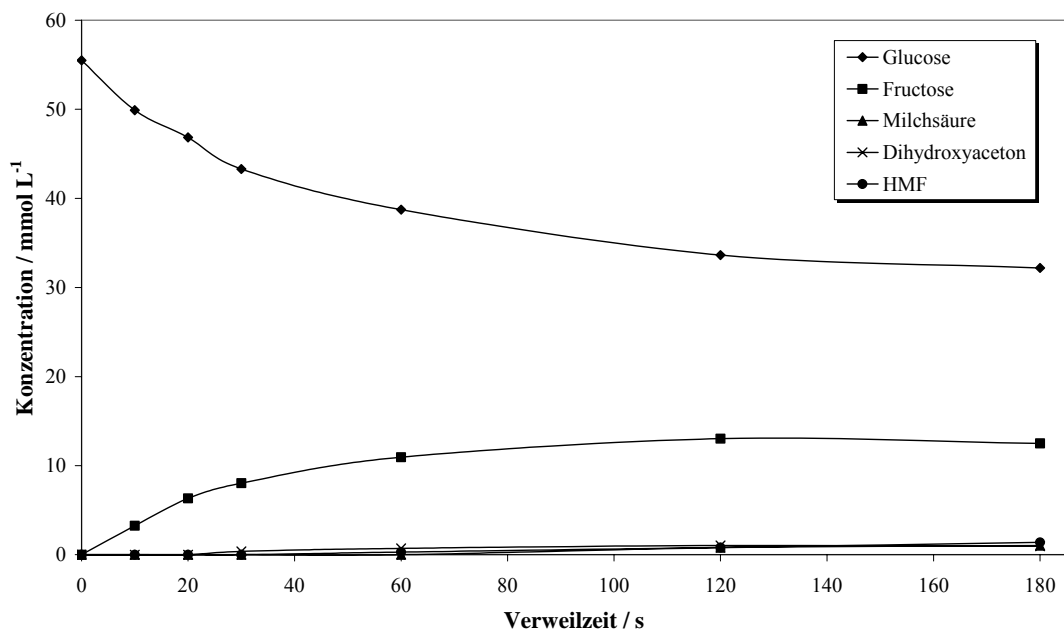


Abb. 4.2.2-1: c/τ -Diagramm der Umsetzung von Glucose in heißem Hochdruckwasser bei 200 °C , 25 MPa und $400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{) Zinksulfatzusatz}$.

Glucose lagert sich unter diesen Reaktionsbedingungen zum Teil in Fructose um. Nach 120 s ist ein Glucoseumsatz von 39% erreicht, die Fructoseselektivität beträgt dabei 60% . Diese Daten sind mit denen der Glucoseumsetzung ohne Katalysator bei 200 °C und 24 MPa vergleichbar [106]. Erst bei einer höheren Temperatur von 260 °C lässt sich unter den oben angegebenen Reaktionsparametern ein vollständiger Umsatz erreichen (s. Abb. 4.2.2-2).

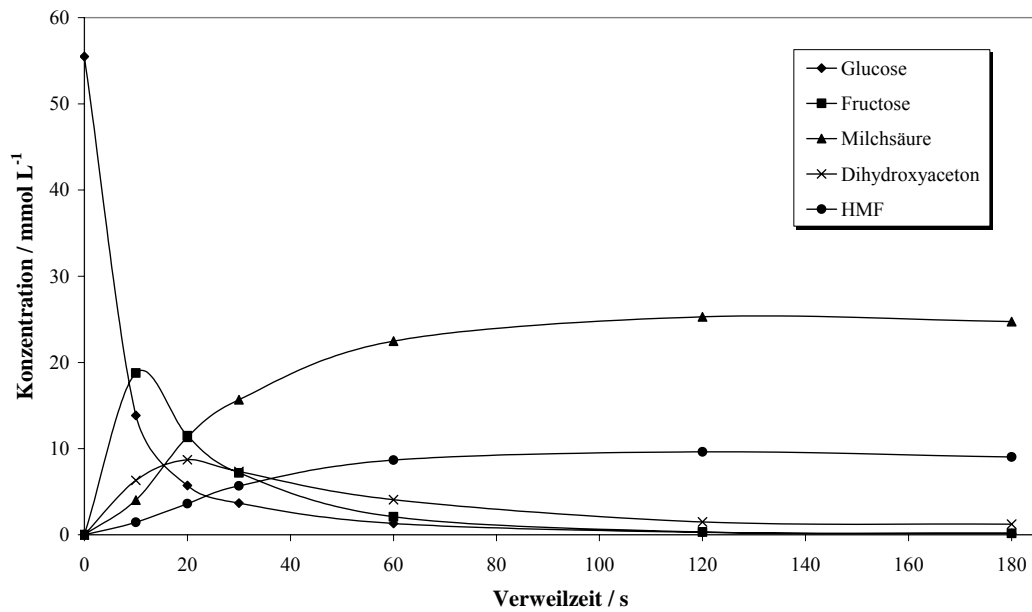


Abb. 4.2.2-2: c/τ -Diagramm der Umsetzung von Glucose in heißem Hochdruckwasser bei 260 °C, 25 MPa und 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfatzusatz.

Die gebildete Fructose reagiert in bekannter Weise ab. Milchsäure und HMF sind dabei die resultierenden Hauptprodukte mit einer Selektivität von 23 bzw. 17 %. Um den Temperatureinfluss auf die Bildung von Milchsäure aus Glucose zu untersuchen, wurden Messreihen im Temperaturbereich zwischen 200 und 300 °C bei 25 MPa und Verweilzeiten zwischen 10 und 180 s durchgeführt. Abb. 4.2.2-3 und Abb. 4.2.2-4 zeigen die Temperaturabhängigkeit des Reaktionsgeschehens.

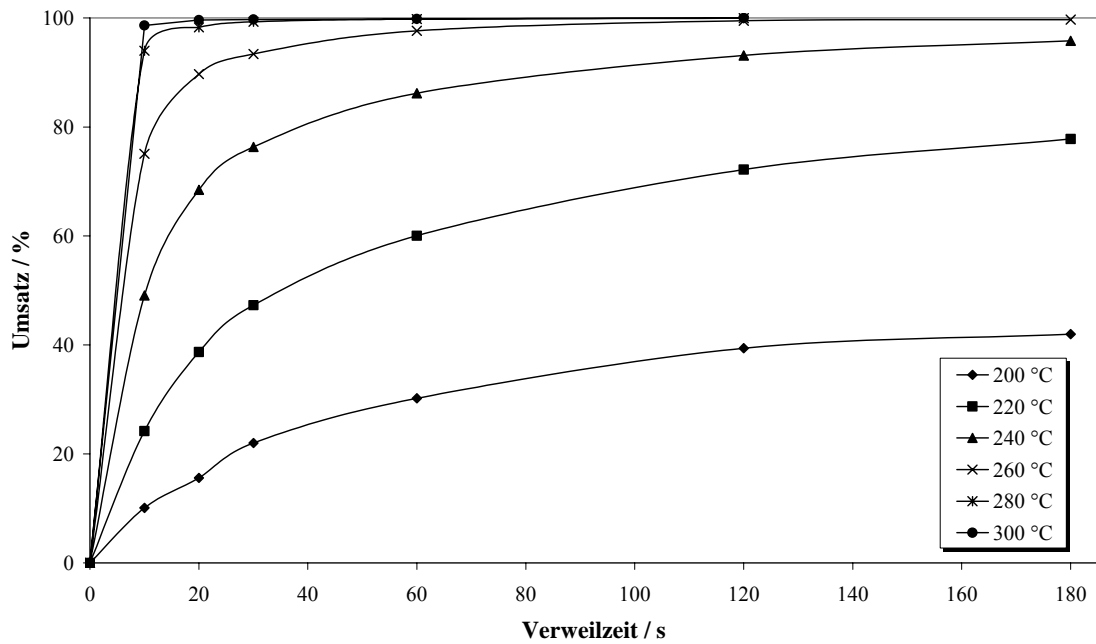


Abb. 4.2.2-3: Umsatzgeschwindigkeit des Glucoseabbaus in heißem Hochdruckwasser bei 200 bis 300 °C, 25 MPa und 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfatzusatz.

Erst ab einer Temperatur von 260 °C lässt sich innerhalb von 120 s Reaktionszeit ein vollständiger Umsatz erreichen. Die Abbaukinetik der Glucose ist der Fructose sehr ähnlich (siehe Abb. 4.2.1-4). Die kinetische Auswertung dieser Daten (s. Kap. 8.3) ergibt eine Aktivierungsenergie des Glucoseabbaus von 102 kJ mol^{-1} (96 kJ mol^{-1} für den Fructoseabbau).

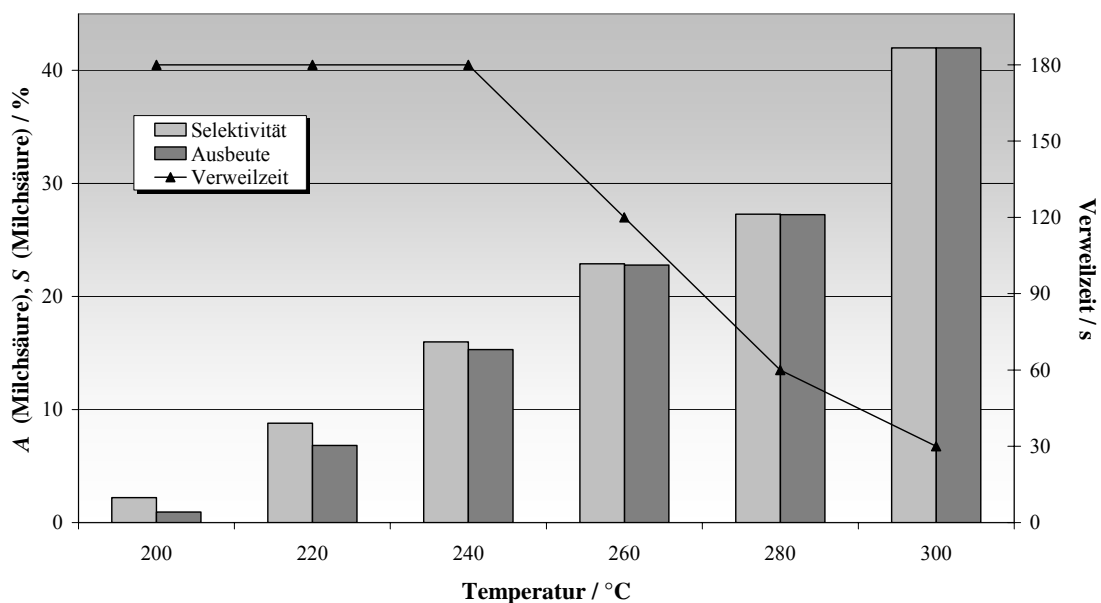


Abb. 4.2.2-4: Milchsäureausbeuten- und selektivitäten bei der Umsetzung von Glucose in heißem Hochdruckwasser bei 200 bis 300 °C, 25 MPa und 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfatzusatz.

Analog zu Fructose als Edukt können beim Umsatz von Glucose bei steigenden Temperaturen höhere Selektivitäten erreicht werden. Der Maximalwert von 48 % (siehe Abb. 4.2.1-6) kann jedoch nicht erreicht werden, beim Einsatz von Glucose sind maximal 42 % Selektivität bzgl. Milchsäure erreichbar.

4.2.3 Umsetzung alternativer Kohlenhydrate in heißem Hochdruckwasser

Um weiteren Aufschluss über das Reaktionsgeschehen und den Reaktionsmechanismus zu erhalten, wurden Stichversuche mit verschiedenen Ketosen und Aldosen durchgeführt und Umsatzverhalten und Selektivität verglichen. Die Versuche wurden bei 300 °C, 25 MPa und einer Verweilzeit von 30 s mit einer Anfangskonzentration von 10 g L⁻¹ Edukt und 400 ppm (g g⁻¹) Zinksulfatzusatz durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.2.3-1 dargestellt.

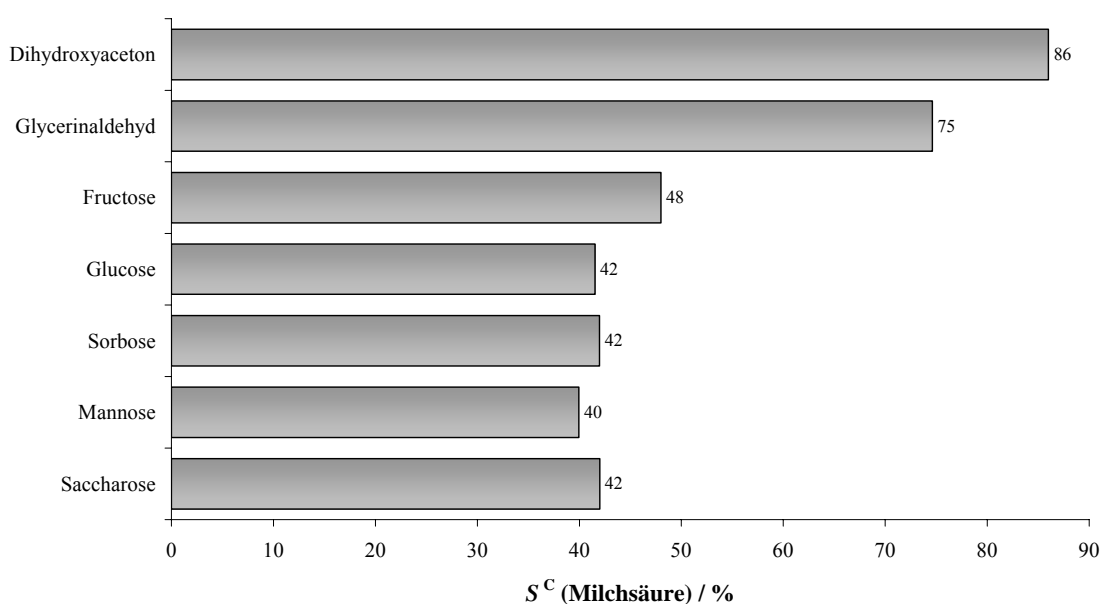


Abb. 4.2.3-1: Umsetzung verschiedener Kohlenhydrate in heißem Hochdruckwasser bei 300 °C, 25 MPa, 30 s Verweilzeit und 400 ppm (g g⁻¹) Zinksulfatzusatz.

Alle eingesetzten Kohlenhydrate ließen sich bei den gewählten Bedingungen zu 100 % umsetzen. Sorbitol wurde ebenfalls eingesetzt, erfährt unter den Reaktionsbedingungen jedoch keinen Umsatz.

Insbesondere Dihydroxyaceton lässt sich sehr selektiv in Milchsäure überführen. Auch der in Kap. 4.2.2 gezeigte Selektivitätsunterschied zwischen der Ketose Fructose und der Aldose Glucose wiederholt sich. Die Ketosen Sorbose und Dihydroxyaceton zeigen höhere Selektivitäten als die korrespondierenden Aldosen Mannose und Glycerinaldehyd. Saccharose lässt sich mit einer Kohlenstoff-Selektivität von 42 % zu Milchsäure umsetzen. Der Temperatureinfluss auf die Umsetzung von Dihydroxyaceton zu Milchsäure ist in folgender Abb. 4.2.3-2 dargestellt.

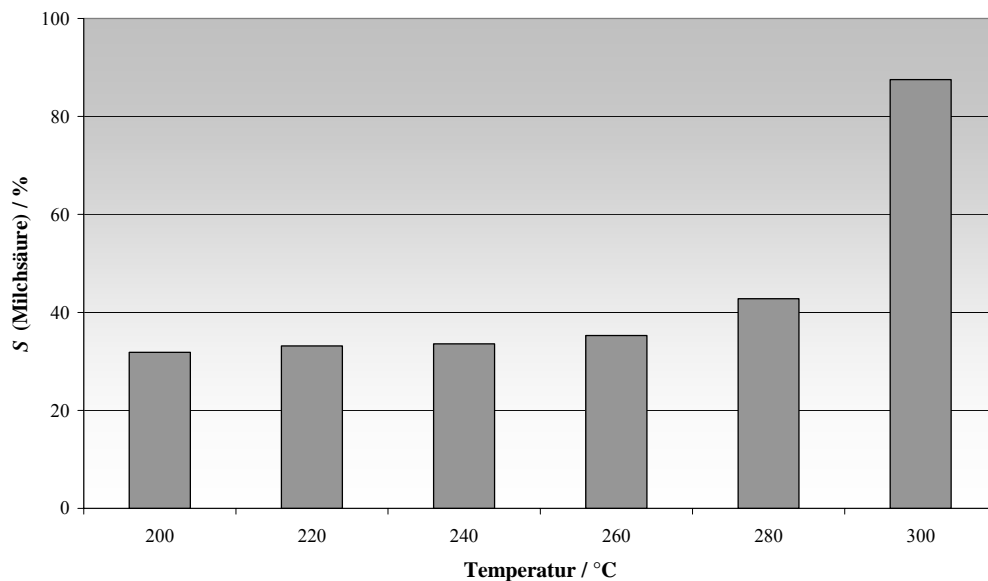


Abb. 4.2.3-2: Umsetzung von Dihydroxyaceton in heißem Hochdruckwasser bei 200 bis 300 °C, 25 MPa, 120 s Verweilzeit und 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfatzusatz. Der Umsatz ist bei Temperaturen größer 200 °C jeweils größer als 98 %.

Erst bei 300 °C lassen sich hohe Milchsäureausbeuten von 87 % erreichen. Eine Temperaturerhöhung über 300 °C hat keine weitere Ausbeutesteigerung zur Folge.

Die Auftragung zur Bestimmung der Aktivierungsvolumina des Fructose- bzw. Dihydroxyacetonabbaus bei 200 °C und 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfatzusatz bei 20, 25, 30 und 35 MPa ist in Abb. 4.2.3-3 zu sehen. In Tab. 4.2.3-1 sind die Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsvolumina nochmals zusammengefasst.

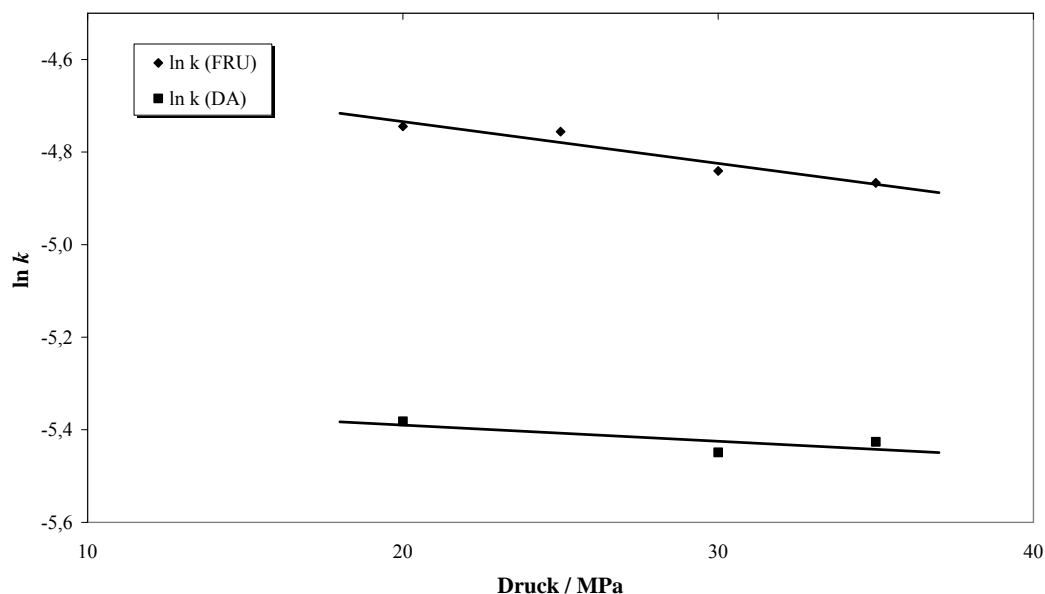


Abb. 4.2.3-3: Bestimmung der Aktivierungsvolumina des Fructose- und Dihydroxyacetoneabbaus bei 200 °C und 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfatzusatz.

Tab. 4.2.3-1: Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsvolumina des Fructose- und Dihydroxyacetoneabbaus bei 200 °C und 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfatzusatz.

Edukt	$k_{20 \text{ MPa}}$ $/ \text{s}^{-1}$	$k_{25 \text{ MPa}}$ $/ \text{s}^{-1}$	$k_{30 \text{ MPa}}$ $/ \text{s}^{-1}$	$k_{35 \text{ MPa}}$ $/ \text{s}^{-1}$	ΔV^\ddagger $/ \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
Fructose	$9,1 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$8,1 \cdot 10^{-3}$	-3
Dihydroxyacetone	$4,6 \cdot 10^{-3}$	-	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	-2

Der Abbau der Fructose ist etwa doppelt so schnell wie der des Dihydroxyacetons. Dabei hat die Änderung des Drucks von 20 bis hin zu 35 MPa in beiden Fällen nur einen geringen Einfluss auf die Umsatzgeschwindigkeit. Die Milchsäureausbeuten sind sowohl beim Einsatz der Ketohexose als auch beim Einsatz der Ketotriose ebenfalls unabhängig vom Druck (siehe Abb. 4.2.1-7 und Abb. 4.2.3-4).

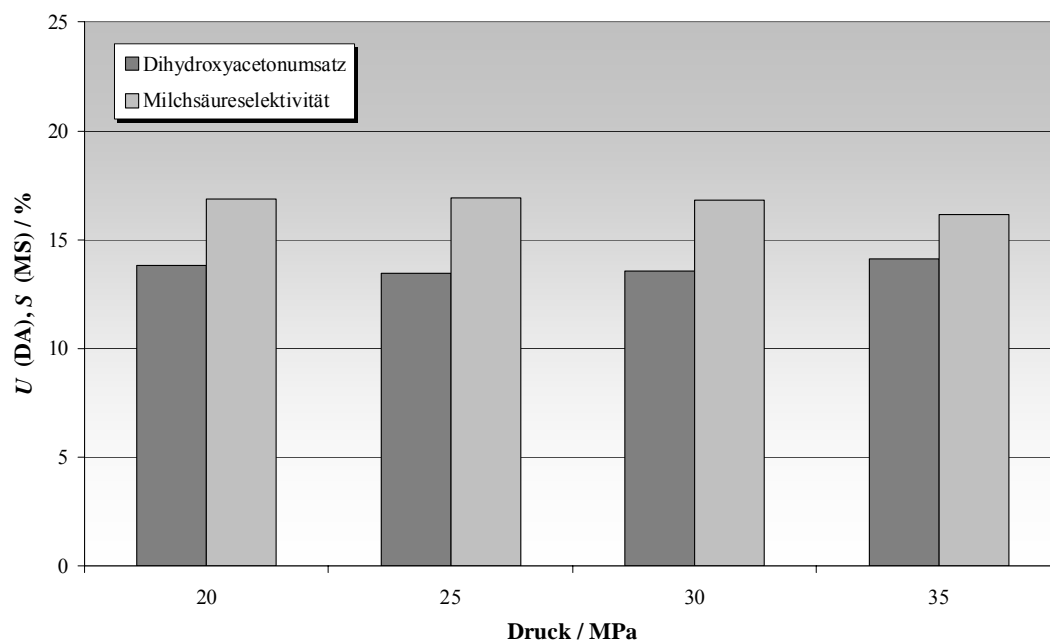


Abb. 4.2.3-4: Dihydroxyacetonumsatz und Milchsäureselektivität bei 200 °C und 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfatzusatz im Druckbereich von 20 bis 35 MPa.

Das Aktivierungsvolumen hat in beiden Fällen kleine negative Werte. Prinzipiell bedeutet dies, dass bei einer Druckerhöhung solche Reaktionen leicht beschleunigt werden. Kleine, negative Aktivierungsvolumina ergeben sich unter anderem auch bei Radikalrekombinationen, sofern diese nicht diffusionskontrolliert ablaufen und bei konzertiert ablaufenden $[4 + 6]$ Cycloadditionen. Die Aktivierungsvolumina von Solvolysereaktionen variieren je nach Temperatur und Lösungsmittel zwischen negativen Werten nahe 0 und $-25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [107]. Carbanionreaktionen und Eliminierungsreaktionen weisen ebenfalls negative Werte auf. Bei der Reaktion von Fructose zu HMF erfolgt die Eliminierung von drei Wassermolekülen, für diese Reaktion wird also ein negatives Aktivierungsvolumen erwartet. Auch für die Umlagerung von Fructose zu Glucose kann ein kleines, negatives Aktivierungsvolumen angenommen werden. Das Aktivierungsvolumen der Retroaldolreaktion, in der ein Bindungsbruch erfolgt und die C3-Körper entstehen, sollte dagegen positiv sein ($\sim +10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$). Dihydroxyaceton geht nach dem in Kap. 2.6.3 vorgestellten Reaktionsmechanismus die Keto-Enol-Tautomerie zu Propen-1,2,3-triol ein, eine Umlagerung, die gewöhnlich kleine, negative Aktivierungsvolumina besitzen. Das experimentell ermittelte Aktivierungsvolumen lässt sich allerdings in mehrere Teile aufspalten, die alle zu den bestimmten Werten beitragen (Gl. 4.2.3-1).

$$\Delta V^\ddagger = \Delta V_R^\ddagger + \Delta V_{comp}^\ddagger + \Delta V_{diff}^\ddagger + \Delta V_{elec}^\ddagger + \Delta V_p^\ddagger \quad (4.2.3-1)$$

ΔV_R^\ddagger : reaktionsspezifischer Term

ΔV_{comp}^\ddagger : kompressibilitätsspezifischer Term

ΔV_{diff}^\ddagger : diffusionsspezifischer Term

ΔV_{elec}^\ddagger : elektrostatiskspezifischer Term

ΔV_p^\ddagger : spezifischer Term des Phasenverhaltens.

Zusätzlich lassen sich die betrachteten Reaktionen nicht entkoppelt vom restlichen Reaktionsnetzwerk betrachten. Die Diskussion der erhaltenen Werte lässt sich demnach nur bedingt durchführen. Abschließend lässt sich sagen, dass der gesamte Reaktionsverlauf von Fructose bis zu Milchsäure als Hauptprodukt nur äußerst gering über den Druck beeinflusst werden kann. Die Milchsäureselektivität ist dennoch stark abhängig von der Reaktionstemperatur und dem Umsatzgrad der Eingangsstoffe. So lassen sich bei 300 °C und vollständigem Zuckerumsatz die höchsten Milchsäureausbeuten erzielen. Dabei spielt der Einsatz von Zinksulfat eine wesentliche Rolle. In folgenden Kap. 4.2.4 und Kap. 5.3 wird dessen katalytischer Einfluss auf das komplexe Reaktionsnetzwerk weiter diskutiert.

4.2.4 Reaktionsnetzwerk / Reaktionsmechanismus

Abb. 4.2.4-1 zeigt das umfangreiche Reaktionsnetzwerk, welches sich bei der Umsetzung von Kohlenhydraten in heißem Hochdruckwasser ergibt. Die Reaktionspfade sind größtenteils der Literatur entnommen, sowie experimentell bestätigt.

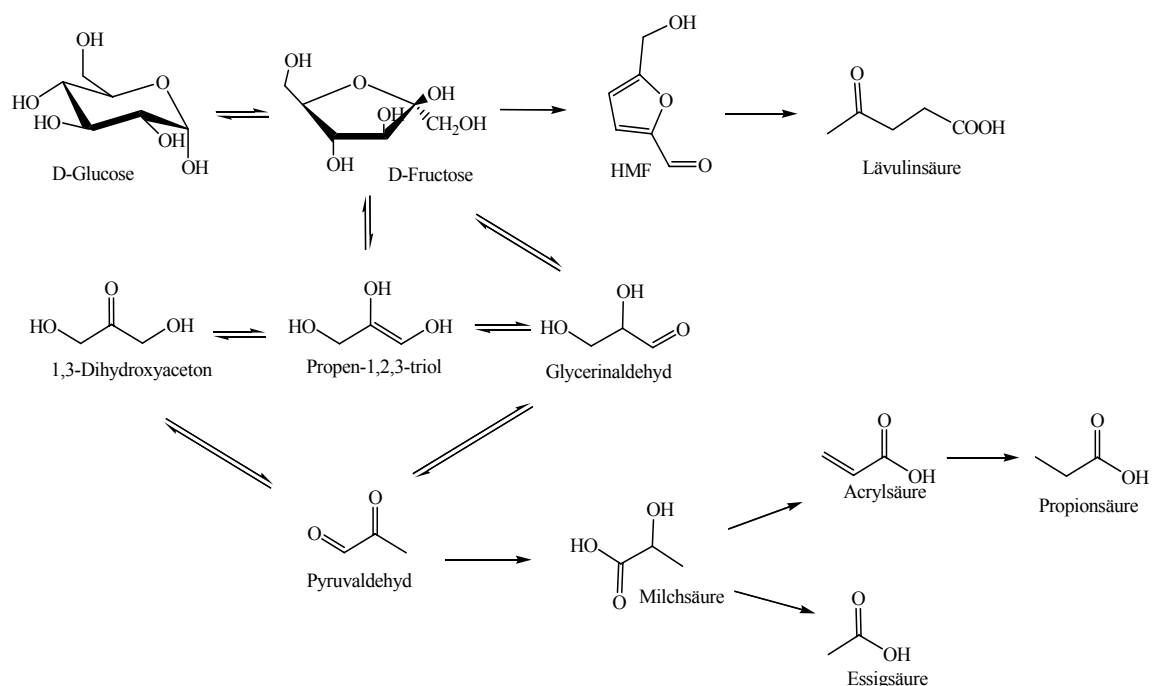


Abb. 4.2.4-1: Reaktionsnetzwerk der Umsetzung von Kohlenhydraten in heißem Hochdruckwasser.

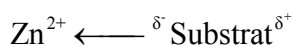
Dieses Netzwerk stellt sowohl den Reaktionsverlauf der unkatalysierten Umsetzung der Kohlenhydrate, als auch die mit Zinksulfat katalysierte Umsetzung zu Milchsäure dar. Dem zugrunde liegen die experimentell ermittelten c/τ -Daten. Im Folgenden wird diskutiert, wie die erhöhten Milchsäureausbeuten durch den Einsatz von Zinksulfat erklärt werden können.

Zink im metallischen und zweiwertigen Zustand zeichnet sich durch folgende Eigenschaften gegenüber anderen Metallen aus: Es geht stärkere Bindungen zu Liganden ein als Mn(II) oder Fe(II) und ist nicht wie Fe(II), Cu(II) und Mn(II) redoxaktiv. Es weist einen schnelleren Ligandenaustausch und eine flexiblere Koordinationsgeometrie als Ni(II) und Mg(II) auf. Zn(II) ist eine starke Lewis-Säure und wird nur durch Cu(II) übertroffen^[108]. Die hohe Selektivität bezüglich HMF, die sich durch Zusatz von Cu(II) zeigt (vgl. Abb. 4.2.1-10), schließt die Lewisacidität als wesentlichen Grund der katalytischen Aktivität aber aus.

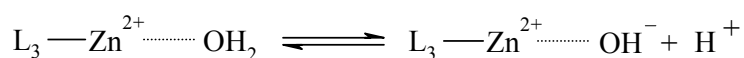
Das komplexe Reaktionsnetzwerk besteht größtenteils aus Gleichgewichtsreaktionen. Wird durch den Zusatz von Zinksulfat ein am Ende des Reaktionsnetzwerks stehendes Produkt bevorzugt gebildet, werden auch alle vorgelagerten Gleichgewichte beeinflusst.

Diese Überlegung wird unterstützt durch die Tatsache, dass durch den Zusatz anderer Elektrolyte ein ebenso hoher und schneller Fructoseumsatz, nicht aber die gleiche hohe Selektivität bezüglich Milchsäure erzielt wird. Demnach muss der katalytische Schritt eher am Ende der Reaktionssequenz erfolgen.

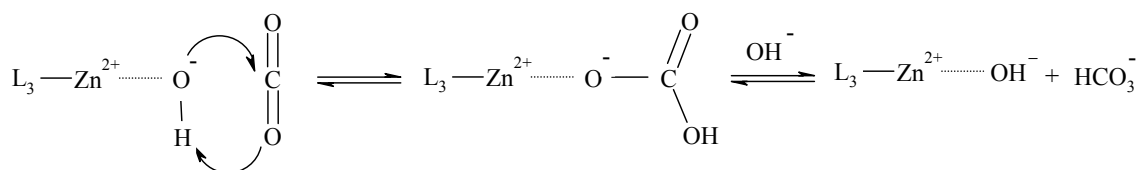
Die Wirkungsweise von Zn^{2+} ist in Kondensations- und Hydrolyseprozessen bekannt, in der es aufgrund seiner Lewisacidität die Substrate polarisiert:



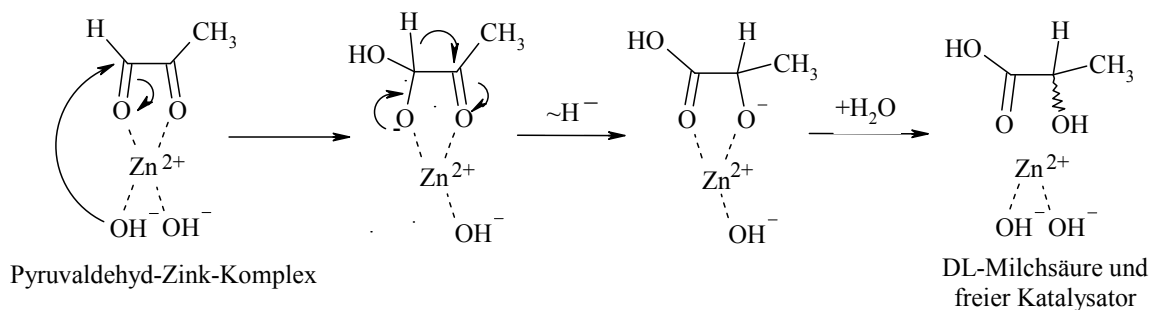
Umgekehrt kann auch die Umpolung der Lewis-Säure Zn^{2+} zu einer Lewis-Base ($\text{L}_3\text{-Zn-OH}$) erfolgen:



Die spezielle Wirkungsweise des Zinks wird hier vom zinkkatalysierten, nucleophilen Angriff von Wasser auf CO_2 adaptiert^[109].



Wasser wird so für einen nucleophilen Angriff aktiviert, wie er in der Reaktion von Pyruvaldehyd zu Milchsäure vorkommt. Im Folgenden wird ein Reaktionsmechanismus postuliert, bei dem die Beeinflussung der Selektivität bezüglich Milchsäure erst durch die erhöhte Nucleophilie des Wassers und der damit verstärkten Bildung von Milchsäure aus Pyruvaldehyd erfolgt.



Folgende Abb. 4.2.4-2 stellt vergleichend die erreichten Selektivitäten der mit Zinksulfat katalysierten sowie der unkatalysierten Umsetzung von Kohlenhydraten dar.

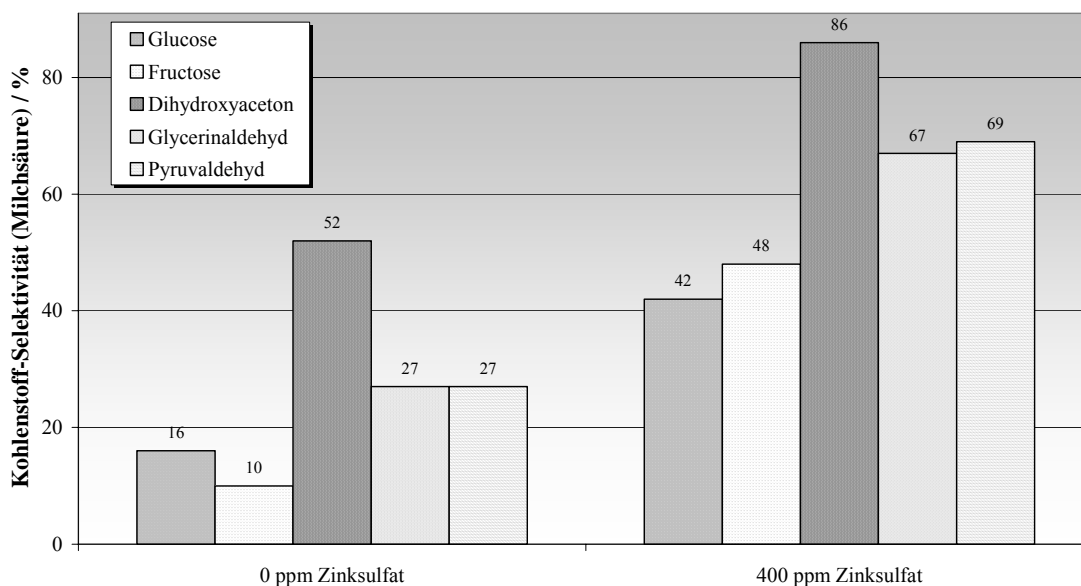


Abb. 4.2.4-2: Katalysierte sowie unkatalysierte Umsetzung von Kohlenhydraten zu Milchsäure in heißem Hochdruckwasser bei 300 °C, 25 MPa und 60 s Verweilzeit. Der Umsatzgrad liegt bei allen Einsatzstoffen nach der Reaktion über 99 %.

Der katalytische Effekt des Zn^{2+} ist bei der Umsetzung von Pyruvaldehyd zu Milchsäure am stärksten ausgeprägt. Hier ist ein Selektivitätsgewinn von 42 % zu erreichen. Tab. 4.2.4-1 zeigt vergleichend die experimentell bestimmten Aktivierungsenergien des mit 400 ppm (g g^{-1}) katalysierten Glucose-, Fructose- und Pyruvaldehydabbaus in heißem Hochdruckwasser. Im Falle des C3-Körpers ist die Aktivierungsenergie wesentlich geringer.

Tab. 4.2.4-1: Aktivierungsenergien des mit 400 ppm (g g^{-1}) katalysierten Glucose-, Fructose- und Pyruvaldehydabbaus in heißem Hochdruckwasser.

	Glucose	Fructose	Pyruvaldehyd
Präexponentieller Faktor / s^{-1}	$8,25 \cdot 10^8$	$1,79 \cdot 10^8$	$5,21 \cdot 10^4$
Aktivierungsenergie / kJ mol^{-1}	102	96	58

Eine Modellierung des Reaktionsnetzwerkes soll weitere Erkenntnisse über den Reaktionsverlauf und die Wirkungsstelle des Zn^{2+} im komplexen Reaktionsnetzwerk bringen. Die theoretischen Grundlagen sowie die erzielten Ergebnisse sind im folgenden Kap. 5 dargestellt.

5 Modellierung / Simulation

5.1 Grundlagen

In den letzten Jahren haben rechnergestützte Modellierungs- und Simulationstechniken erheblich an Bedeutung für die Chemische Technologie gewonnen. Die wichtigsten Einsatzgebiete dieser Techniken sind die Auslegung von Produktionsanlagen, die Optimierung von Prozessführungen und die Übertragung des Labormaßstabs auf den technischen Maßstab (upscaling)^[110]. Der Vorteil bei der Anwendung derartiger Simulationsverfahren liegt gegenüber den herkömmlichen experimentellen Arbeiten in einer möglichen Verringerung des Arbeitsaufwands (Anzahl der Experimente) und einer damit verbundenen Kostensenkung. Die Voraussetzung für die Anwendbarkeit von rechnergestützten Modellierungs- und Simulationstechniken ist in der Entwicklung leistungsfähiger Rechnertechnologien und in der Verbesserung und Neuentwicklung numerischer Algorithmen zu sehen, wie sie in jüngster Zeit stattgefunden haben.

Ein wichtiges Teilgebiet chemisch-technischer Fragestellungen ist die Planung und Auswertung von Versuchen zur Reaktionskinetik, denn detaillierte Kenntnisse bezüglich kinetischer Modelle stellen eine wesentliche Grundlage für die Simulation und Optimierung chemischer Prozesse dar. Die kinetische Modellierung ist dabei durch die Anpassung von Parametern an experimentelle Daten und durch die Schwierigkeit einer eindeutigen Modellauswahl geprägt^[111]. Zusätzlich zur intrinsischen Kinetik einer Reaktion muss die Hydrodynamik des Versuchsreaktors mit in die kinetische Auswertung einbezogen werden. Im Folgenden werden kurz die Grundlagen der chemischen Kinetik und der Reaktionstechnik vorgestellt.

5.1.1 Reaktionskinetik

Grundlage für die quantitative Beschreibung des zeitlichen und räumlichen Ablaufs einer chemischen Reaktion ist deren Kinetik. Sie gibt den funktionalen Zusammenhang

zwischen der Geschwindigkeit der Reaktion und den sie beeinflussenden Größen wieder.

Diese Einflussfaktoren sind bei chemischen Umsetzungen, die in homogener Phase verlaufen, im Allgemeinen die Konzentration der Reaktionsteilnehmer, der Absolutdruck und die Temperatur sowie bei katalytischen Reaktionen die Art und Konzentration des Katalysators. Diese Mikrokinetik kann in Einzelfällen Hinweise auf zugrunde liegende Mechanismen, d. h. Modellvorstellungen über die ablaufenden Reaktionsschritte geben, ohne dass sie es jedoch allein ermöglicht, einen angenommenen Mechanismus eindeutig zu bestätigen. Hingegen ist es durchaus möglich, einen postulierten Mechanismus zu widerlegen, wenn eine daraus abgeleitete kinetische Gleichung die experimentellen Ergebnisse nicht zu beschreiben vermag^[112].

Im Unterschied zur kinetischen Analyse einer einzigen Reaktion wird die Aufklärung eines Reaktionsnetzwerks dadurch kompliziert, dass eine hohe Anzahl an Parametern vorhanden ist und unterschiedliche Modelle aufgestellt werden können, die miteinander verglichen werden müssen. Das wichtigste Hilfsmittel zur Klärung der Struktur des Reaktionsschemas ist das experimentell bestimmte Konzentration/Verweilzeit-Diagramm aller Reaktanten. Es unterscheidet sich charakteristisch, je nach dem, welcher Reaktionstyp vorliegt. Ein proportionaler Konzentrationsverlauf mehrerer Reaktanten deutet auf Parallelreaktionen, ein Maximum im Konzentrationsverlauf ist typisch für eine Folgereaktion und ein stationärer Zustand auch nach langer Reaktionszeit lässt ein Gleichgewicht vermuten.

Eine Gleichgewichtsreaktion ist in Gl. 5.1.1-1 dargestellt:



Sind die beiden Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_{-1} etwa gleich groß, so ergibt sich für die Reaktanten A und B folgender Konzentrationsverlauf (s. Abb. 5.1.1-1):

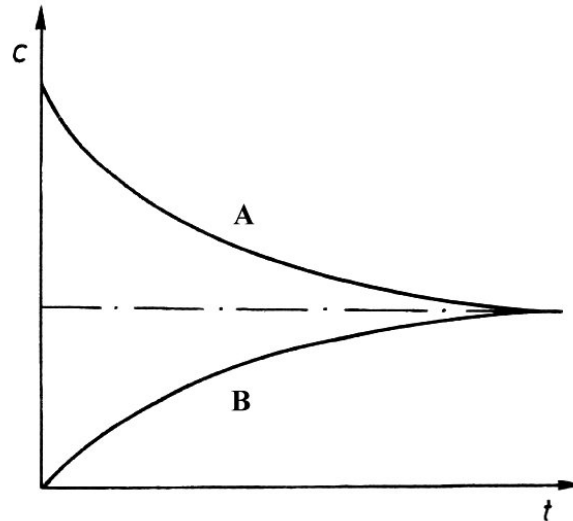
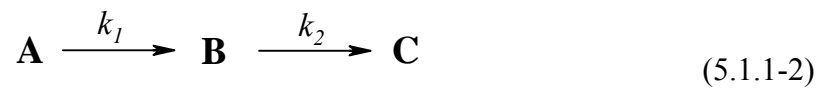


Abb. 5.1.1-1: Der zeitliche Konzentrationsverlauf einer Gleichgewichtsreaktion.

Eine unimolekulare Reaktionsfolge ist in Gl. 5.1.1-2 dargestellt:



Falls die beiden Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 ungefähr gleich groß sind, ergibt sich für die Komponenten A, B und C des obigen Systems ein Konzentrationsverlauf, wie er in Abb. 5.1.1-2 dargestellt ist.

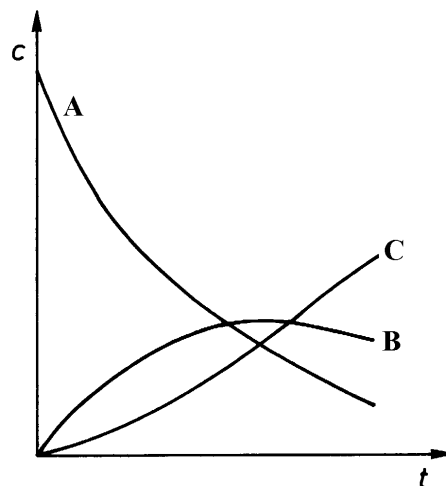
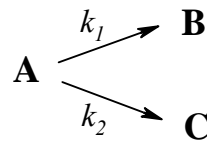


Abb. 5.1.1-2: Der zeitliche Konzentrationsverlauf einer Folgereaktion.

Gl. 5.1.1-3 zeigt eine irreversible Parallelreaktion des Eduktes A zu zwei Produkten B und C mit den Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 :



(5.1.1-3)

In Abb. 5.1.1-3 ist der Konzentrationsverlauf dieser Parallelreaktion mit $k_1 > k_2$ dargestellt:

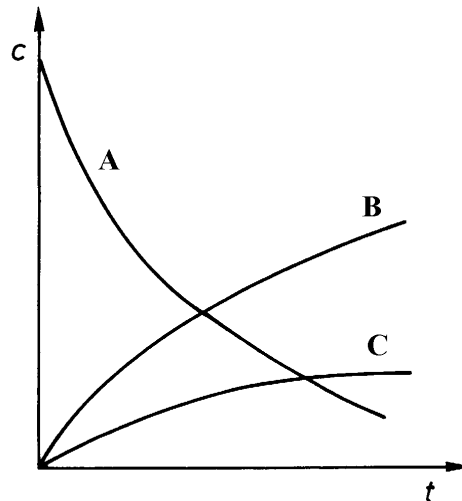


Abb. 5.1.1-3: Der zeitliche Konzentrationsverlauf einer Parallelreaktion.

Aus der Stöchiometrie der Reaktion wird zusammen mit den experimentell ermittelten Konzentration/Verweilzeit-Diagrammen ein möglichst einfaches Reaktionsschema angenommen. Wenn die Übereinstimmung mit dem Experiment nicht befriedigt, ist dies ein Zeichen, dass das angenommene Reaktionsschema das Reaktionsgeschehen nicht genau genug wiedergibt. In diesem Fall muss das erste Reaktionsschema durch weitere, chemisch sinnvolle Überlegungen ergänzt werden, und zwar so lange, bis die berechneten und gemessenen Zusammenhänge genügend genau übereinstimmen. Hat sich eine derartige Übereinstimmung ergeben, so ist dies jedoch keine sichere Bestätigung dafür, dass die Reaktion wirklich nach dem postulierten Schema abläuft. Oft führen ganz verschieden formulierte Reaktionsschemata zu derselben Geschwindigkeitsgleichung. Umgekehrt kann ein experimentell gefundener Reaktionsablauf innerhalb der stets vorhandenen Fehlergrenzen durch zwei ganz verschiedene Geschwindigkeitsgleichungen gleich gut wiedergegeben werden. Aus alledem geht hervor, dass die Aufklärung des wahren Reaktionsmechanismus stets eine Angelegenheit spezieller Untersuchungen sein wird, die über rein kinetische Messungen hinausgehen.

Meist wird für reaktionstechnische Berechnungen lediglich eine hinreichend genaue mathematische Beschreibung benötigt. Diese Überlegung richtet sich nach dem Kosten/Nutzen-Prinzip, das stets wissenschaftliche Entscheidungen in industrieller Forschung und Entwicklung beeinflusst. Man wird sich daher oft schon mit einfacheren Geschwindigkeitsgleichungen begnügen, sofern diese das experimentell gefundene Umsatzverhalten mit genügender Genauigkeit wiedergeben.

Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten und Geschwindigkeitskonstanten

Reaktionsgeschwindigkeiten können am einfachsten durch Einsatz von Differentialreaktoren (z. B. Differentialkreislaufreaktoren) direkt gemessen werden, da in diesem Falle nur sehr niedrige Umsatzgrade realisiert werden. Die so erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeiten sind direkt abhängig von der entsprechenden Reaktantenkonzentration c_i . Die Methode der differentiellen Auswertung funktioniert folgendermaßen: Als erstes muss die volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit $r_{v,i}$ berechnet werden. Dies erfolgt durch Differentiation der Konzentration c_i nach der Verweilzeit τ . Die zuvor berechnete Reaktionsgeschwindigkeit wird der entsprechenden Konzentration zugeordnet und graphisch aufgetragen (s. Abb. 5.1.1-4). Die experimentellen Daten werden nun durch Modellierung ($r = dc_i/d\tau = f(c_i, n_i, k_i)$) ausgewertet^[105].

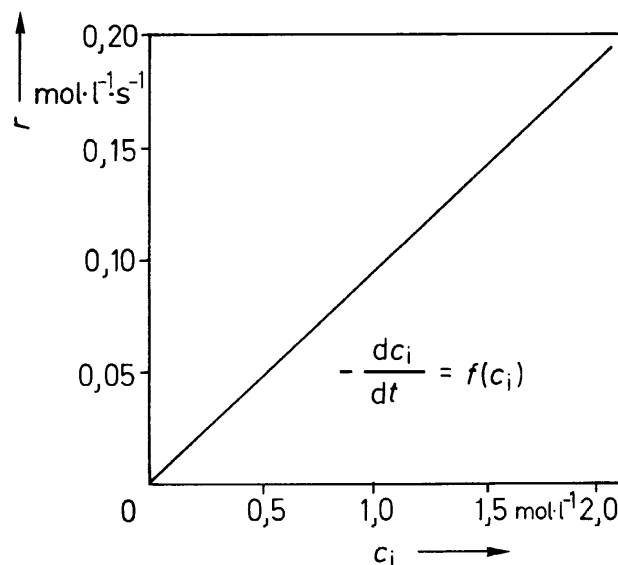


Abb. 5.1.1-4: Auswertung nach der differentiellen Methode.

Die Methode der integralen Auswertung besteht darin, dass man für die zu untersuchende Reaktion eine Ordnung annimmt. Dann werden in die integrierte Form des Zeitgesetzes für die angenommene Ordnung die experimentell bestimmten Wertepaare für die Konzentrationen und die Reaktionszeit eingesetzt (s. Abb. 5.1.1-5). Stimmen die so berechneten Konzentrationen unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen mit den experimentellen überein, so kann die angenommene Reaktionsordnung als zutreffend betrachtet werden.

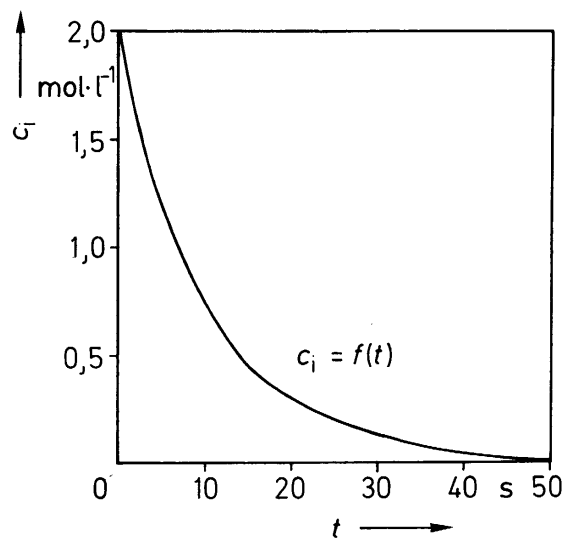


Abb. 5.1.1-5: Auswertung nach der integralen Methode.

Alle Versuche im Rahmen dieser Arbeit wurden in einer Strömungsrohrapparatur durchgeführt. Für die zeitliche Konzentrationsänderung eines Reaktanten i im idealen Strömungsrohr gilt im Allgemeinen^[105]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial(u_x \cdot c_i)}{\partial x} + \sum_j \nu_{ij} r_{ij} \quad (5.1.1-4)$$

c_i : Konzentration des Reaktanten i / mol L⁻¹

t : Reaktionszeit / s

u_x : Strömungsgeschwindigkeit in x-Richtung / m s⁻¹

x : Ortskoordinate / m

j : Reaktionen an denen Reaktant i beteiligt ist / -

r_i : Reaktionsgeschwindigkeiten bzgl. Reaktant i / mol L⁻¹s⁻¹

ν_i : stöchiometrische Koeffizienten / -

Im stationären Zustand erfolgt keine Änderung der Konzentration über die Zeit, d. h. $\frac{\partial c_i}{\partial t} = 0$. Daraus folgt Gl. 5.1.1-5:

$$\frac{\partial(u \cdot c_i)}{\partial x} = + \sum_j \nu_{ij} r_{ij} \quad (5.1.1-5)$$

Für eine Reaktion erster Ordnung ($n = 1$ experimentell bestimmt für den Fructoseabbau) gilt das Geschwindigkeitsgesetz:

$$r_{V,i} = -k \cdot c_i \quad (5.1.1-6)$$

Durch Gleichsetzen der Gl. 5.1.1-5 und 5.1.1-6 ergibt sich

$$\frac{\partial(u \cdot c_i)}{\partial x} = -k \cdot c_i \quad (5.1.1-7)$$

woraus durch Variablentrennung und Integration das lineare Geschwindigkeitsgesetz (Gl. 5.1.1-8) folgt:

$$\ln c_i = \ln c_{i,0} - k \cdot \frac{x}{u} \quad (5.1.1-8)$$

Mit $\frac{x}{u} = \tau$ ergibt sich:

$$\ln c_i = \ln c_0 - k \cdot \tau \quad (5.1.1-9)$$

k : Geschwindigkeitskonstante / s⁻¹

τ : hydrodynamische Verweilzeit / s

Aus einer Verweilzeitvariation und der Auftragung $\ln c_i$ vs. τ bzw. $\ln(1-U)$ vs. τ kann die Geschwindigkeitskonstante k aus der Steigung $m = -k$ erhalten werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wird im Allgemeinen durch einen Arrheniusansatz (Gl. 5.1.1-10) beschrieben^[105]:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R T} \quad (5.1.1-10)$$

k : Geschwindigkeitskonstante / s^{-1} falls $n = 1$

A : präexponentieller Koeffizient / s^{-1} falls $n = 1$

E_a : Aktivierungsenergie / kJ mol^{-1}

R : ideale Gaskonstante / $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

T : absolute Temperatur / K

Aus der Auftragung $\ln k$ gegen $1/T$ kann aus der Geradensteigung $m = -E_a/R$ die Aktivierungsenergie bestimmt werden, aus dem y-Achsenabschnitt der präexponentielle Faktor A . Die Aktivierungsenergie ist ein Maß für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten; je größer ihr Wert ist, desto stärker ist die Temperaturabhängigkeit. Typische Werte für Aktivierungsenergien von Reaktionen in homogener Phase liegen zwischen 60 und 250 kJ mol^{-1} .

5.1.2 Reaktionstechnik (Reaktortypen)

Ideale und reale Reaktoren

Der Ablauf jeder chemischen Reaktion wird durch Phasenverhältnisse, Temperaturführung und Verweilzeiten beeinflusst. Diese Variablen dienen zur Klassifizierung der Betriebsweise von Reaktoren. Weiterhin stellt die Vermischung der Reaktionslösung in einem Reaktor einen wichtigen Faktor dar, da sie die zum betrachteten Zeitpunkt in einem bestimmten Volumenelement im Reaktor vorherrschenden, d. h. die „lokalen“ Konzentrations- und Temperaturverhältnisse bestimmt. Konzentrations- und Temperaturverhältnisse wiederum beeinflussen die Umsatzgrade der Edukte, die Ausbeuten der Produkte und somit die Reaktorleistung.

Im Folgenden wird der physisch vorhandene Reaktionsapparat als realer Reaktor bezeichnet. Als idealer Reaktor dagegen dient lediglich ein mathematisches Modell, das aus den Bilanzgleichungen der entsprechenden Reaktoren entsteht. Hinsichtlich der Vermischung berücksichtigt man zwei Extremfälle, die zu zwei Idealreaktoren führen:

- Im ideal durchmischten Rührkessel liegt vollständige Rückvermischung vor;
- Im idealen Strömungsrohr findet keine Rückvermischung in Strömungsrichtung statt.

Für diese Wahl beider Fälle sprechen folgende Gründe:

- Das Verhalten realer Reaktoren kann oft mit ausreichender Genauigkeit durch eines (oder durch Kombination) der idealen Modelle beschrieben werden;
- Das den idealen Reaktoren zugrunde liegende Mischungsverhalten führt in vielen Fällen auf optimale Werte der Eduktumsätze, der Produktausbeuten und der Reaktorleistung und ist daher für den realen Reaktor anzustreben;
- Die Massenbilanz und die Wärmebilanz der idealen Reaktoren weisen eine einfache Struktur auf, die Lösungen für viele Reaktionen auf unterschiedlichste Arten der Reaktionsführung zulässt.

Da die beiden Idealreaktoren definitionsgemäß Extreme des Mischungsverhaltens aufzeigen und jeder reale Reaktor von dem Mischungsverhalten dieser abweicht, kann man den realen Reaktor bezüglich der Vermischung zwischen dem idealen Strömungsrohr und dem idealen Rührkessel einordnen^[112]. Da sich die Strömungsverhältnisse in realen Reaktoren nicht ohne größeren Aufwand bzw. überhaupt nicht beschreiben oder vorhersagen lassen, ist man bemüht, eine quantitative Charakterisierung des Mischungsverhaltens eines vorhandenen Reaktors – sein so genanntes Verweilzeitverhalten – mittels experimenteller Methoden zu erreichen. Nach der experimentellen Ermittlung des Verweilzeitverhaltens eines realen Reaktors zeigt der Vergleich des gefundenen mit dem angestrebten Idealverhalten, ob Abweichungen auftreten. Liegen signifikante Abweichungen vor, so kann man entweder Modelle für reale Reaktoren heranziehen, mit welchen sich die Abweichung vom Idealverhalten rechnerisch erfassen lassen oder man versucht durch apparative Veränderungen sich an das Idealverhalten besser anzunähern^[113].

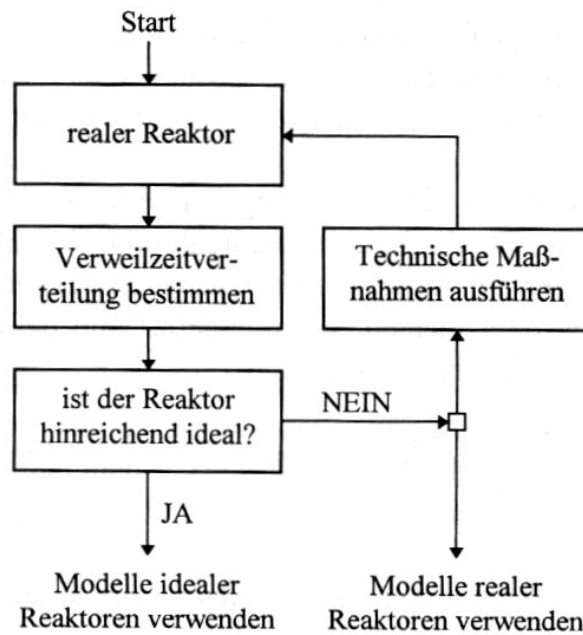


Abb. 5.1.2-1: Darstellung der Vorgehensweise bei der Bestimmung des Verweilzeitverhaltens^[113].

Ideales Strömungsrohr

Unter einem idealen Strömungsrohr versteht man ein zylindrisches Rohr, das kontinuierlich von einem Fluid in axialer Richtung durchströmt wird. Unter stationären Bedingungen bilden sich folgende Strömungsformen aus:

- **Laminare Strömung:** Eine Änderung der Strömungsgeschwindigkeit tritt in radialer Richtung, d. h. in Richtung der Rohrwand auf. Die Geschwindigkeitsverteilung ist symmetrisch zur Rohrachse und parabolisch.
- **Turbulente Strömung:** Bildet man die zeitlichen Mittelwerte der regellosen Geschwindigkeitsfluktuationen in den drei Raumrichtungen, so verbleibt ein radiales Geschwindigkeitsprofil, das sich vom laminaren unterscheidet. Bei turbulenter Strömung treten einerseits stärkere Geschwindigkeitsgradienten in Wandnähe auf, andererseits liegt eine „Kernströmung“ vor, bei der sich die Hauptmenge des Fluids mit nahezu gleicher Geschwindigkeit bewegt. Bei technischen Anwendungen wird in der Regel turbulente Strömung angestrebt.

Idealisiert man die turbulente Strömung, so sind in einem idealen Strömungsröhr die Strömungsgeschwindigkeit, die Zusammensetzung und die Temperatur über den gesamten Röhrquerschnitt konstant. Eine Änderung dieser Größen erfolgt gegebenenfalls nur in axialer Richtung. Diese idealisierte Strömungsform wird auch als Pfropfenströmung bezeichnet, da sich ein in den Reaktor eingetretenes Fluidelement unvermischt mit früher oder später eintretenden Fluidelementen wie ein gleich bleibender Pfropfen durch den gesamten Reaktor bewegt^[112].

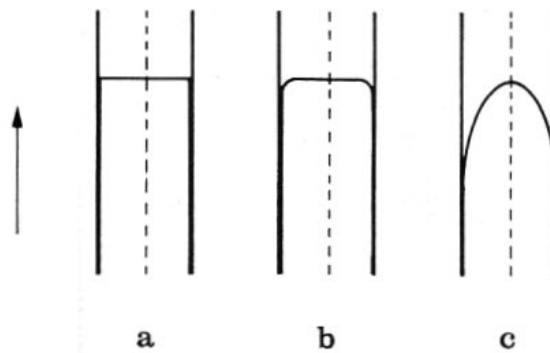


Abb. 5.1.2-2: Geschwindigkeitsprofile von Stoffströmen in glatten Röhren:
a) Pfropfenströmung, b) turbulente Strömung, c) laminare Strömung^[112].

In einem geraden zylindrischen Röhr liegt Pfropfenströmung vor, wenn die dimensionslose Reynoldszahl $Re > 10000$ wird^[114]. Für Reynoldszahlen < 2200 bildet sich ein laminares Strömungsprofil aus. Es gilt:

$$Re = u \cdot d_i / \nu_F \quad (5.1.2-1)$$

u : über den Querschnitt gemittelte Geschwindigkeit / m s^{-1}

d_i : Röhrinnendurchmesser / m

ν_F : kinematische Viskosität des Fluids / $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$

Ideal durchmischter Röhrkessel

Die Aufgaben des ideal durchmischten Röhrkessels liegen in der Homogenisierung des Reaktorinhaltes und der Intensivierung des Wärmeaustausches um einen gleichmäßigen Reaktionsverlauf im gesamten Reaktionsvolumen bei kontinuierlicher Betriebsweise zu erreichen. Idealisierend nimmt man daher für das Modell des idealen Röhrkessels an, dass eine vollständige Vermischung im gesamten Reaktionsvolumen vorherrscht.

Dabei bestehen keine Konzentrations- und Temperaturgradienten zwischen verschiedenen Volumenelementen. Hieraus folgt, dass im Reaktionsvolumen und im Ablaufstrom dieselben Werte für Zusammensetzung und Temperatur vorliegen.

Reaktoren mit realem Verhalten

Für das Selektivität/Umsatz-Verhalten eines chemischen Reaktors ist nicht nur die Kinetik der ablaufenden Reaktion entscheidend, sondern auch die Zeit, die den Reaktionspartnern für die Reaktion zur Verfügung steht, d.h. das hydrodynamische Verhalten. Durch die experimentelle Bestimmung des Verweilzeitverhaltens eines real existierenden Reaktors wird die Abweichung vom idealen hydrodynamischen Verhalten (Grenzfälle: Pfropfenströmung und vollständige Rückvermischung) ermittelt und entschieden, mit welchem Reaktormodell der reale Reaktor am besten beschrieben werden kann^[114]. Bei geringen Abweichungen können diese mit dem sog. Dispersionsmodell (zusätzlicher Dispersionsstrom ist der Pfropfenströmung überlagert) oder Zellenmodell (Kaskade idealer Rührkessel) beschrieben werden.

Das **Dispersionsmodell** geht davon aus, dass die Verweilzeitverteilung eines realen Strömungsrohres näherungsweise als Folge einer Überlagerung der Propfenströmung, die dem idealen Strömungsrohr zugrunde liegt, durch eine diffusionsartige axiale Vermischung betrachtet werden kann. Diese axiale Vermischung wird durch einen axialen Dispersionskoeffizient D_{ax} charakterisiert, der dieselbe Dimension hat wie der molekulare Diffusionskoeffizient, jedoch viel größer sein kann als dieser. Zur axialen Vermischung können folgende Effekte beitragen:

- die konvektive Vermischung in Strömungsrichtung, hervorgerufen durch Wirbelbildung bzw. Turbulenzen,
- das unterschiedliche Verweilzeitverhalten von Teilchen, die sich entlang verschiedener Stromlinien bewegen, verursacht durch eine ungleichförmige Verteilung der Strömungsgeschwindigkeit über den Rohrquerschnitt,
- die allgegenwärtige molekulare Diffusion.

Dabei tritt jedoch der Einfluss der molekularen Diffusion meist in den Hintergrund. Der erste beschriebene Effekt kann eine Rückvermischung, d. h. einen Stofftransport entgegen der Strömungsrichtung unter dem Einfluss eines Konzentrationsgradienten, verursachen. Im Gegensatz dazu ist jedoch eine Rückvermischung infolge des zweiten Effektes unmöglich^[114].

Im **Kaskadenmodell** wird das Verweilzeitverhalten eines realen Strömungsrohrs durch das einer Kaskade aus gleich großen, ideal durchmischten Rührkesseln beschrieben. Dazu wird das Volumen theoretisch in hintereinander geschaltete ideale Rührkessel unterteilt. Die Verweilzeitverteilung einer Kaskade nähert sich mit zunehmender Kesselzahl der des idealen Strömungsrohrs an^[113].

Experimentelle Bestimmung des Verweilzeitverhaltens

Zur experimentellen Ermittlung des Verweilzeitverhaltens eines Reaktors ändert man eine Eigenschaft des strömenden Mediums unmittelbar vor dem Eintritt in den Reaktor als Funktion der Zeit und verfolgt die daraus resultierende Änderung unmittelbar nach dem Austritt aus dem Reaktor in Abhängigkeit der Zeit. Als messbare Eigenschaft wird im Allgemeinen die Konzentration einer Markierungssubstanz, z. B. eines radioaktiven Stoffes, eines Farbstoffes, einer Salzlösung oder Säure verwendet. Die Konzentration der Markierungssubstanz am Austritt kann durch Messung der Strahlung, der Lichtabsorption bzw. der elektrischen Leitfähigkeit verfolgt werden. Mit Hilfe der Markierungssubstanz werden gewissermaßen die dem Reaktor zugeführten Volumenelemente zu einem bestimmten Zeitpunkt markiert und anschließend wird deren weiteres Schicksal verfolgt, welches nur von den Strömungsverhältnissen im Reaktor abhängt.

Die Markierungssubstanz muss natürlich auch für alle anderen Substanzen, welche gleichzeitig mit ihr dem Reaktor zugeführt werden, repräsentativ sein; d. h. sie muss sich mit diesen gut mischen und sich strömungsmäßig genau gleich verhalten wie das übliche strömende Medium im Reaktor. Wesentlich ist auch, dass die Markierungssubstanz beim Durchströmen des Reaktors keine Veränderung erfährt, etwa durch chemische Reaktion, Adsorption an den Behälterwänden oder Sedimentation. Außerdem muss die Konzentration der Markierungssubstanz auch bei starker Verdünnung

exakt messbar sein^[112]. Die Konzentration der Markierungssubstanz als Funktion der Zeit am Eintritt des Reaktors bezeichnet man als Eingangssignal, die Konzentration am Austritt als Antwortsignal des Systems auf das Eingangssignal. Das Eingangssignal kann man als Funktion der Zeit auf verschiedene Weise aufgeben, die zwei häufigsten Arten der Aufgabe des Eingangssignals werden mathematisch durch eine Sprungfunktion oder eine Nadelfunktion beschrieben.

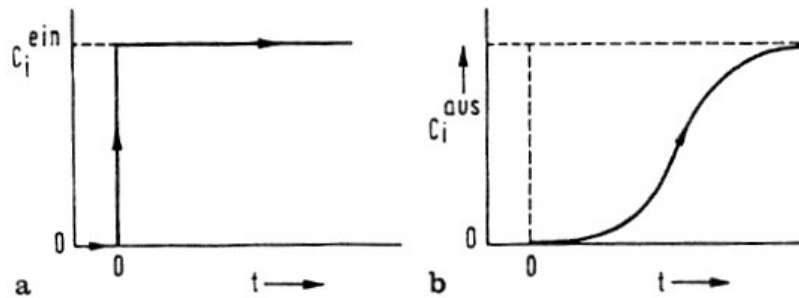


Abb. 5.1.2-3: Markierung nach einer Sprungfunktion: a) Eingangssignal, b) Antwortsignal^[112].

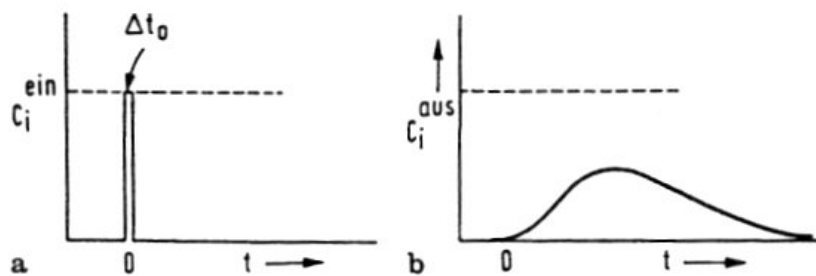


Abb. 5.1.2-4: Markierung nach einer Nadelfunktion: a) Eingangssignal, b) Antwortsignal^[112].

Bei der mathematischen Behandlung des Dispersionsmodells wird von einer Kolbenströmung ausgegangen, an deren Front eine gewisse Rückvermischung oder Durchmischung stattfindet. Dabei ist der axiale Dispersionskoeffizient D_{ax} unabhängig von der Lage dieser Rückvermischung im Strömungsröhr. Die Verweilzeit-Summenfunktion $F(t)$ eines solchen Systems kann man durch Bestimmung der Konzentration einer Markierungssubstanz am Auslauf aus dem Strömungsröhr (Antwortsignal) aufzeichnen.

Die allgemeine Stoffbilanz (ohne Reaktion) wird von Gl. 5.1.2-2 wiedergegeben:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -u_x \frac{\partial c_i}{\partial x} + D_{ax} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (5.1.2-2)$$

c_i : Konzentration der Markierungssubstanz i / mol L⁻¹

u_x : Strömungsgeschwindigkeit in x-Richtung / m s⁻¹

D_{ax} : axialer Dispersionskoeffizient / m² s⁻¹

Mit Hilfe der hydrodynamischen Verweilzeit τ und der Bodensteinzahl Bo , kann Gl. 5.1.2-2 zur Gl. 5.1.2-3 formuliert werden:

$$\frac{\partial c_i}{\partial (t/\tau)} = -\frac{\partial c_i}{\partial (x/L)} + \frac{1}{Bo} \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial (x/L)^2} \quad \text{mit} \quad Bo = \frac{u_x \cdot L}{D_{ax}} \quad (5.1.2-3)$$

Bo : Bodensteinzahl / -

τ : hydrodynamische Verweilzeit / s

Die dimensionslose Bodensteinzahl ist ein Maß für das Verhältnis zwischen konvektivem Stofftransport und axialer Vermischung. Für kleine Werte des axialen Dispersionskoeffizienten stellt Gl. 5.1.2-4 eine gute Näherung dar^[112]:

$$\frac{c_i(\theta)}{c_{i,0}} = F(\theta) = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{\sqrt{Bo}(1-\theta)}{2 \cdot \sqrt{\theta}} \right) \right] \quad (5.1.2-4)$$

mit $\theta = \frac{t}{\tau}$ und der „error function“ $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^x \exp(-t^2) \cdot dt$

Die $F(t)$ -Kurve nach Gl. 5.1.2-4 ist in Abb. 5.1.2-5 als Funktion von t/τ für verschiedene Werte der Bodensteinzahl aufgezeichnet.

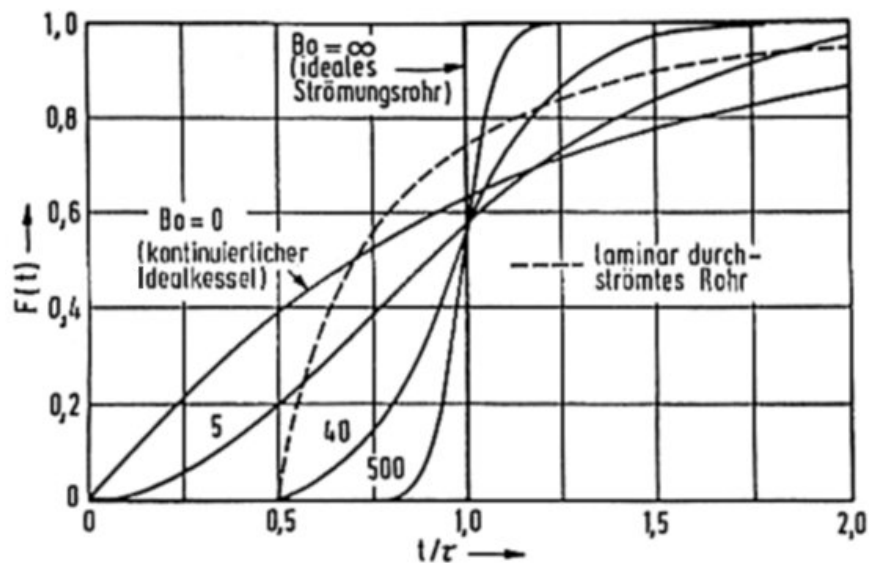


Abb. 5.1.2-5: $F(t)$ -Kurven in Abhängigkeit von der Bodensteinzahl^[112].

Ist $Bo = \infty$, so liegt keine axiale Vermischung vor, d.h. das System erfüllt die Voraussetzungen des idealen Strömungsrohrs. Setzt man $Bo = 0$, entspricht dies einem unendlich großen axialen Vermischungskoeffizient, d.h. vollständiger Rückvermischung, welche für den kontinuierlich betriebenen Idealkessel charakteristisch ist. Zur Charakterisierung der Strömung des realen Strömungsrohres wird aus der Schar der berechneten Kurven diejenige ausgewählt, welche der experimentell ermittelten Kurve am ähnlichsten ist. Aus dem Zahlenwert der entsprechenden Bodensteinzahl der ermittelten Kurve kann man das Verhalten des Systems als Reaktor abschätzen. Unterscheidet sich das Verweilzeitverhalten nur wenig vom idealen Rohrreaktor, so sind das Dispersions- und Zellenmodell ähnlich und es gilt $Bo \approx 2 \cdot N$ (Anzahl der Rührkessel in der Kaskade).

5.2 Strömungscharakteristik des verwendeten Rohrreaktors

Zur ersten Abschätzung des Strömungsverhaltens des Laborreaktors sind Reynoldszahlen unter Reaktionsbedingungen mittels Gl. 5.1.2-1 berechnet worden. Die verwendeten Fluidparameter sind in Tab. 5.2-1 aufgezeigt. Tab. 5.2-2 zeigt die berechneten Reynoldszahlen und die sich im Reaktor 4 einstellenden hydrodynamischen Verweilzeiten.

Tab. 5.2-1: Fluidparameter zur Berechnung der Reynoldszahlen im Strömungsrohrreaktor bei 25 MPa^[91].

Temperatur $T / ^\circ\text{C}$	Dichte $\rho / \text{kg m}^{-3}$	kin. Viskosität $\nu / 10^{-3} \cdot \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
25	1007,99	8,80
260	807,30	1,43
400	166,63	1,74

Tab. 5.2-2: Reynoldszahlen und hydrodynamische Verweilzeiten im Strömungsrohrreaktor 4.

\dot{V}_{STP} / mL min ⁻¹	$Re_{25^\circ\text{C}}$ / -	$Re_{260^\circ\text{C}}$ / -	$Re_{400^\circ\text{C}}$ / -	$\tau_{25^\circ\text{C}}$ / s	$\tau_{260^\circ\text{C}}$ / s	$\tau_{400^\circ\text{C}}$ / s
2	16	121	480	172	138	28,5
4	31	241	960	86	69	14,2
6	47	362	1440	57	46	9,5
10	79	603	2401	34	28	5,7
15	118	905	3601	23	18	3,8
20	157	1207	4801	17	14	2,8
25	196	1508	6002	14	11	2,3
30	236	1810	7202	11	9	1,9

Es ist somit ersichtlich, dass meist ein laminares Strömungsprofil im Reaktor vorliegt. Im überkritischen Zustand ab einem Fördervolumen von 10 mL min⁻¹ sind Reynoldszahlen > 2200 und somit ein Übergangsbereich zwischen laminaren und turbulenten Strömungsprofil zu erreichen.

Um ein besseres Verständnis des realen Verhaltens und der Strömungscharakteristik der verwendeten Rohrreaktoren zu bekommen, wurde das Verweilzeitverhalten eines Strömungsrohres experimentell bestimmt. Diese Experimente sind bei 25 °C und 0,1 MPa durchgeführt worden. Zusätzlich wurde eine Stoß- bzw. Verdrängungsmarkierung unter Reaktionsbedingungen von 260 °C bzw. 400 °C und 25 MPa simuliert.

5.2.1 Experimentelle Bestimmung des Verweilzeitverhaltens

Zur Bestimmung des Verweilzeitverhaltens wurde ein Rohrreaktor ($L = 710 \text{ mm}$, $d_i = 2 \text{ mm}$) in das HPLC-Analysensystem (s. Kap. 3.4) eingebracht. Zur Durchführung der Stoßmarkierung wurde das Probenaufgäbeventil verwendet. Der Brechungsindexdetektor zeichnete die Reaktorantwort auf. Abb. 5.2.1-1 zeigt exemplarisch die erhaltenen Daten eines Markierungsexperiments.

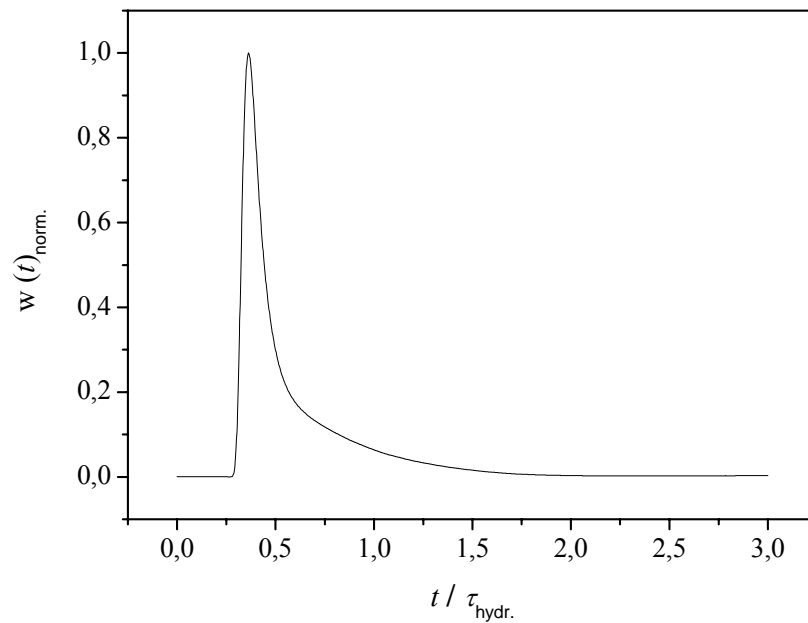


Abb. 5.2.1-1: Antwortsignal auf eine Stoßmarkierung bei einem Volumenstrom von 4 mL min^{-1} .

Durch Integration dieser Kurve erhält man die Verweilzeitsummenkurve $F(t)$. Mit folgender Gl. 5.2.1-1 ist nun die mittlere Verweilzeit aus den Messdaten zugänglich:

$$\tau = \int_0^1 t \cdot dF(t/\tau) . \quad (5.2.1-1)$$

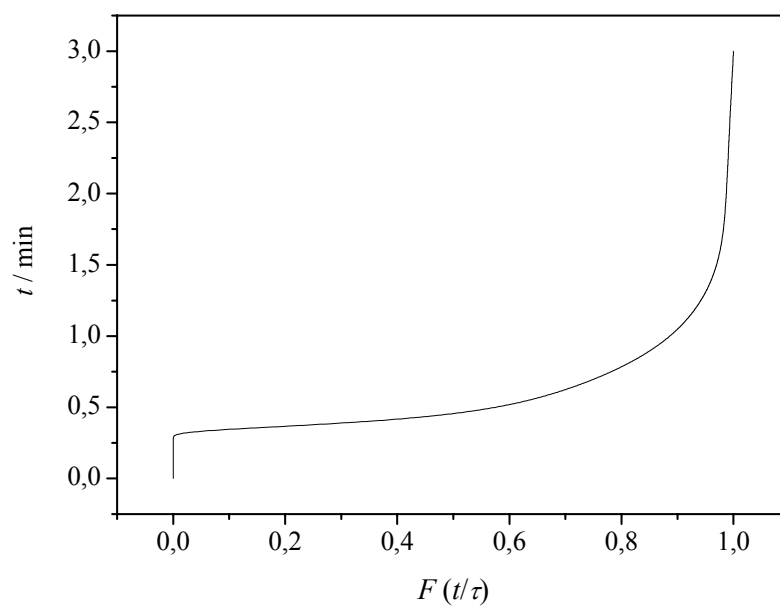


Abb. 5.2.1-2: Auftragung zur Bestimmung der mittleren Verweilzeit aus den erhaltenen Messdaten. Die Integration der Kurve liefert die mittlere Verweilzeit.

Es wurden Stoß- und Verdrängungsmarkierungen bei einer Flussrate von 1, 2, und 4 mL min⁻¹ durchgeführt. In Tab. 5.2.1-1 sind die durch die Stoßmarkierung bestimmten hydrodynamischen und mittleren Verweilzeiten gegenübergestellt.

Tab. 5.2.1-1: Vergleich der mittleren und hydrodynamischen Verweilzeit.

$\dot{V}_{\text{STP}} / \text{mL min}^{-1}$	$\tau_{\text{mittel}} / \text{min}$	$\tau_{\text{hydr.}} / \text{min}$
1	2,33	2,31
2	1,24	1,16
4	0,60	0,58

Wie zu erkennen ist, liegen die Werte recht gut beisammen.

Aus den Daten der Verdrängungsmarkierung lässt sich über folgende Gl. 5.2.1-2^[105] eine Bodensteinzahl an die experimentellen Daten anpassen.

$$F(\theta) = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{\text{Bo}}{\pi \cdot \theta}} \cdot \exp \left[-\frac{(1-\theta)^2 \cdot \text{Bo}}{4 \cdot \theta} \right] \quad (5.2.1-2)$$

Die Verdrängungsmarkierung wurde jeweils zweimal durchgeführt. In Tab. 5.2.1-2 sind die erhaltenen Bodensteinzahlen aufgelistet, welche durch Anpassung von Gl. 5.2.1-2 an die experimentellen Daten erhalten wurden.

Tab. 5.2.1-2: Erhaltene Bodensteinzahlen aus der Verdrängungsmarkierung.

$\dot{V}_{\text{STP}} / \text{mL min}^{-1}$	Bo / -	Bo / -
1	-	20,4
2	17,2	16,4
4	20,8	20,4

Der Reaktor verhält sich demnach unter Standardbedingungen etwa wie eine Kaskade von zehn Rührkesseln.

5.2.2 Simulation einer Stoß- bzw. Verdrängungsmarkierung

Die Simulation der Stoß- und Verdrängungsmarkierungen wurde mit der kommerziell erhältlichen Software FEMLAB 3.0a durchgeführt, die auf der Finiten Element Methode (FEM) basiert. Bei der Finiten Element Methode handelt es sich um ein numerisches Näherungsverfahren zur Lösung von partiellen Differentialgleichungen.

Das Geschwindigkeits- und Druckfeld in den Einlass- bzw. Auslasskanälen lässt sich über die stationäre, inkompressible Navier-Stokes-Gleichung (Gl. 5.2.2-1), kombiniert mit der Kontinuitätsgleichung (Gl. 5.2.2-2), beschreiben:

$$\rho(\vec{u} \cdot \nabla)\vec{u} = \nabla \cdot \left[-p\vec{I} + \eta \left(\nabla\vec{u} + (\nabla\vec{u})^T \right) \right] + \vec{F} \quad (5.2.2-1)$$

$$-\nabla \cdot \vec{u} = 0 \quad (5.2.2-2)$$

ρ : Dichte in kg m^{-3}

\vec{u} : $\vec{u} = \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}$ Geschwindigkeitsvektor, die einzelnen Komponenten in m s^{-1}

∇ : Nabla Operator, Bsp: $\nabla\vec{u} = \begin{bmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial w}{\partial x} \\ \frac{\partial u}{\partial y} & \frac{\partial v}{\partial y} & \frac{\partial w}{\partial y} \\ \frac{\partial u}{\partial z} & \frac{\partial v}{\partial z} & \frac{\partial w}{\partial z} \end{bmatrix}$

p : Druck / Pa

\vec{I} : Einheitstensor

η : dynamische Viskosität / Pa s

$(\nabla\vec{u})^T$: transponierter Tensor von $\nabla\vec{u}$

\vec{F} : Volumenkraft (z. B. Gravitation) in N m^{-3}

Um die Konzentrationsdistribution abzubilden, wird – in Analogie zur Energiebilanz – die Massenbilanz nach folgender Gl. 5.2.2-3 aufgestellt:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla c_i + c_i \vec{u}) = R_i \quad (5.2.2-3)$$

c_i : Konzentration der Spezies i / mol m⁻³

D_i : Diffusionskoeffizient der Spezies i / m² s⁻¹

R_i : Reaktionsterm für die Komponente i / mol m⁻³ s⁻¹

Der Reaktionsterm entfällt bei dieser Simulation. Die Geometrie des simulierten Strömungsrohres ist $L = 740$ mm mit einem $d_i = 3$ mm (Reaktor 4). Zusätzlich wird eine Einlaufstrecke von 2 mm zur Ausbildung des laminaren Strömungsprofils hinzugefügt. In Tab. 5.2.2-1 sind die verwendeten Parameter für die Simulation aufgelistet. Die Parameter T , ρ , η und D sind auf einen Druck von 25 MPa bezogen.

Tab. 5.2.2-1: Parameter für die Simulation^[91].

Temperatur $T / ^\circ\text{C}$	Dichte $\rho / \text{kg m}^{-3}$	dynamische Viskosität $\eta / \text{Pa s}$	Diffusions- koeffizient $D / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Strömungs- geschwindigkeit $v / \text{m s}^{-1}$	Verweilzeit τ / s
25	1008	$886,8 \cdot 10^{-6}$	$2,15 \cdot 10^{-9}$	$2,36 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{\rho_{\text{STP}}}{\rho_{25^\circ\text{C}}}$	31,64
260	807,3	$115,4 \cdot 10^{-6}$	$29 \cdot 10^{-9}$	$2,36 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{\rho_{\text{STP}}}{\rho_{260^\circ\text{C}}}$	25,34
400	166,6	$29 \cdot 10^{-6}$	$193 \cdot 10^{-9}$	$2,36 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{\rho_{\text{STP}}}{\rho_{400^\circ\text{C}}}$	5,23

Folgende Abb. 5.2.2-1 zeigt die normierte Verweilzeitverteilung $w(t)$ der simulierten Stoßmarkierung bei 25 °C und 25 MPa bei einer Flussrate von 10 mL min⁻¹ ($= 2,36 \cdot 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$).

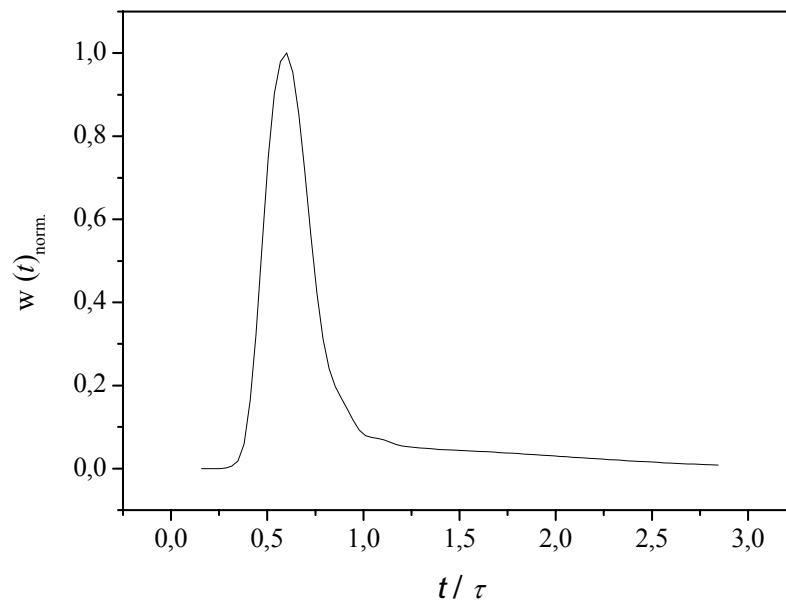


Abb. 5.2.2-1: Simulierte Stoßmarkierung bei 25 °C und 25 MPa bei einer Flussrate von 10 mL min⁻¹.

Durch Integration erhält man die Verweilzeitsummenkurve $F(t/\tau)$. In Abb. 5.2.2-2 ist die Auftragung zur Bestimmung der mittleren Verweilzeit mittels Gl. 5.2.1-1 dargestellt.

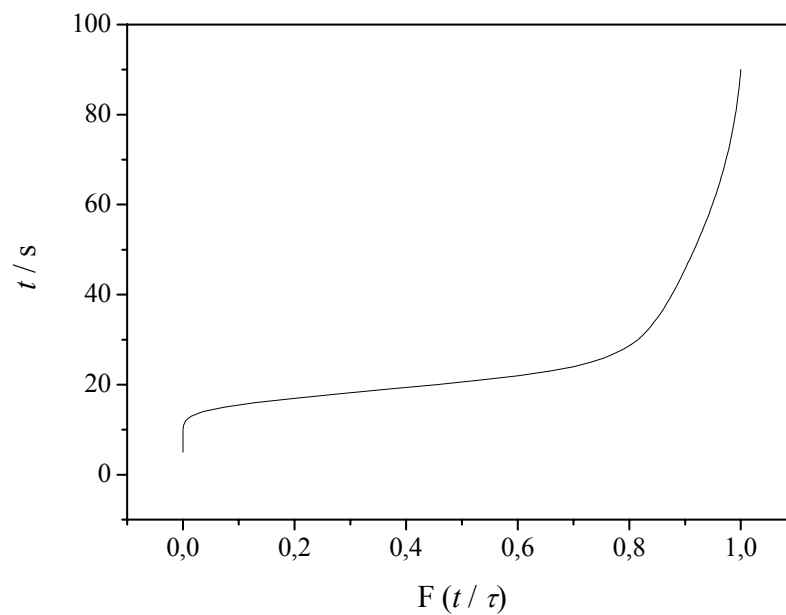


Abb. 5.2.2-2: Auftragung zur Bestimmung der mittleren Verweilzeit aus den simulierten Daten.

Aus der Integration dieser Kurve wird die mittlere Verweilzeit zu 25,48 s bestimmt. Folgende Abb. 5.2.2-3 zeigt die Anpassung der Fitfunktion (Gl. 5.2.1-2) an die simulierten Daten zur Bestimmung der Bodensteinzahl.

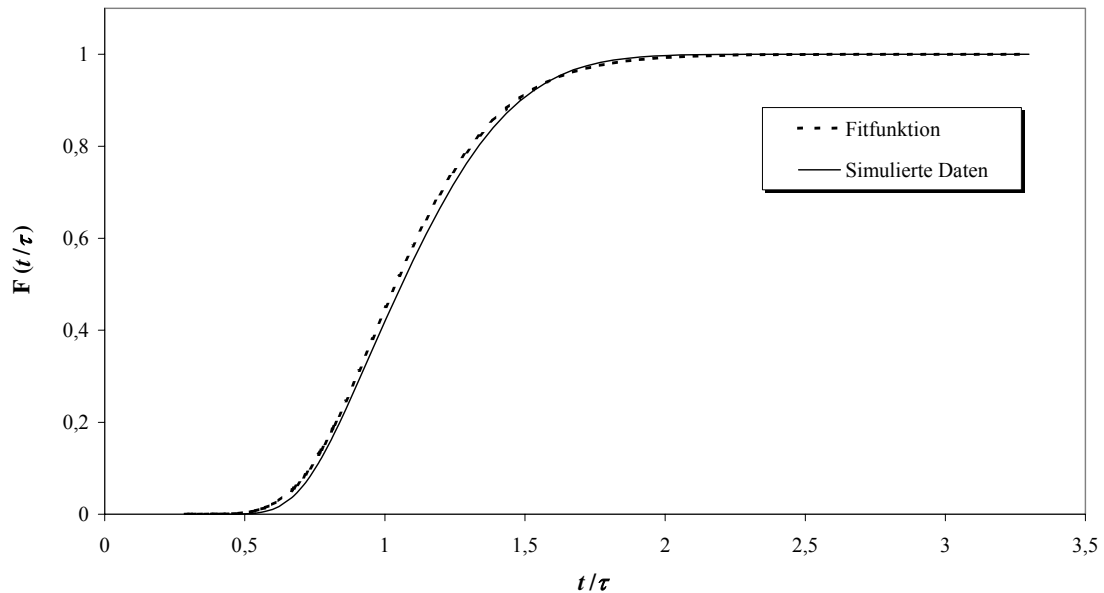


Abb. 5.2.2-3: Bestimmung der Bodensteinzahl durch Anpassen von Gl. 5.2.1-2 an die Daten der simulierten Verdrängungsmarkierung bei 400 °C und 25 MPa.

Tab. 5.2.2-2 und Tab. 5.2.2-3 fassen die Ergebnisse der Simulation der Stoß- und Verdrängungsmarkierungen zusammen.

Tab. 5.2.2-2: Ergebnisse der Simulation der Stoßmarkierungen.

$T / ^\circ\text{C}$	τ / s	$\tau_{\text{mittel}} / \text{s}$	Bo / -
25	31,64	25,48	17,09
260	25,14	24,55	25,91
400	5,23	5,72	26,30

Tab. 5.2.2-3: Ergebnisse der Simulation der Verdrängungsmarkierungen.

$T / ^\circ\text{C}$	τ / s	$\tau_{\text{mittel}} / \text{s}$	Bo / -
25	31,64	24,30	16,37
260	25,14	23,54	27,13
400	5,23	4,88	37,16

Die mittleren Verweilzeiten stimmen für die erhöhten Temperaturen gut mit den hydrodynamischen Verweilzeiten überein. Bei Standardtemperatur ist eine Abweichung der hydrodynamischen zu kleineren mittleren Verweilzeiten zu beobachten.

Die experimentell unter Standardbedingungen ermittelten Bodensteinzahlen sind denen durch simulierte Markierungsexperimente bestimmten somit recht ähnlich.

5.3 Modellierung des Reaktionsnetzwerks der Umsetzung von Kohlenhydraten zu Milchsäure

Für kinetische Untersuchungen sind die molaren Konzentrationen unter Reaktionsbedingungen maßgeblich, welche durch Korrektur der durch HPLC bestimmten Konzentrationen c_{STP} mittels Gl. 5.3-1 erhalten werden.

$$c_{\text{Korr.}}(i) = c_{\text{STP}}(i) \frac{\rho_{\text{LM, Reaktor}}}{\rho_{\text{LM, STP}}} \quad (5.3-1)$$

$c_{\text{Korr.}}(i)$: molare Reaktantenkonzentration im Reaktor / mol L⁻¹

$\rho_{\text{LM, Reaktor}}$: Dichte von Wasser unter Reaktionsbedingungen / g cm⁻³

$\rho_{\text{LM, STP}}$: Dichte von Wasser unter Standardbedingungen / g cm⁻³

$c_{\text{STP}}(i)$: molare Reaktantenkonzentration bei Standardbedingungen / mol L⁻¹

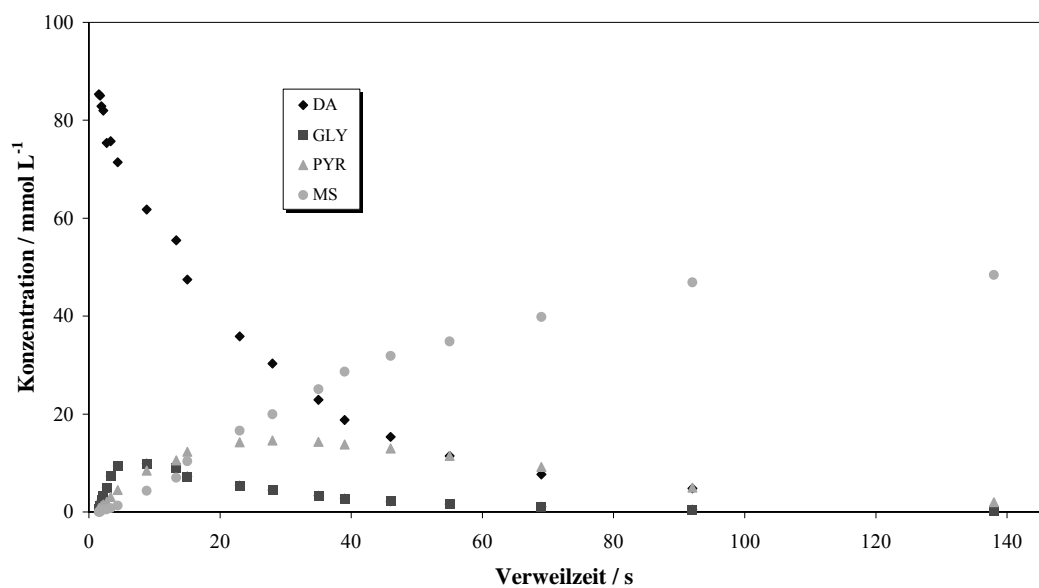
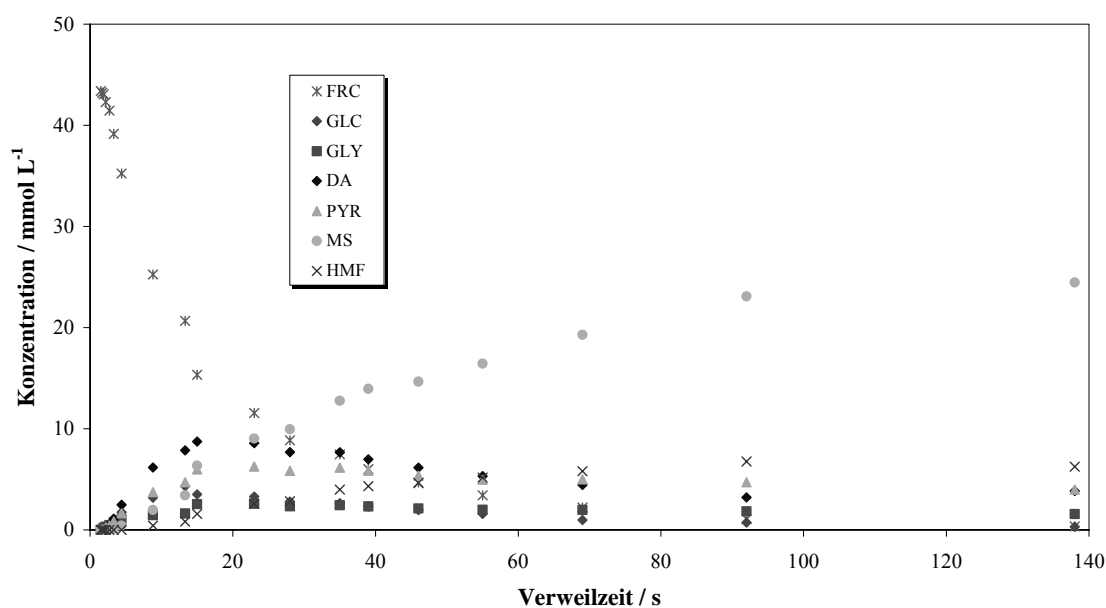
In den folgenden Diagrammen sind durch Gl. 5.3-1 berechnete Konzentrationen aufgetragen.

5.3.1 Weitere Messungen und experimentelle Beobachtungen

Die Aufzeichnung detaillierter experimenteller Daten stellt die Basis der kinetischen Modellierung dar. Dazu wurden die Kohlenhydrate Dihydroxyaceton, Fructose und Glucose bei 260 °C und 25 MPa unter Zusatz von 400 ppm (g g⁻¹) Zinksulfat in einem Verweilzeitbereich von 1,5 bis 140 s umgesetzt. Die Ergebnisse sind in Form von Konzentration/Verweilzeit-Diagrammen in der Abb. 5.3.1-1, Abb. 5.3.1-2 und Abb. 5.3.1-3 dargestellt. Dabei finden Abkürzungen für im Reaktionsnetzwerk auftretende Substanzen Verwendung (Tab. 5.3.1-1).

Tab. 5.3.1-1: Verwendete Abkürzungen in den Legenden der Abbildungen.

Substanz	Abkürzung
Dihydroxyaceton	DA
Glycerinaldehyd	GLY
Pyruvaldehyd	PYR
Milchsäure	MS
Fructose	FRC
Glucose	GLC
5-Hydroxymethylfurfural	HMF

Abb. 5.3.1-1: Umsetzung von Dihydroxyaceton in heißem Hochdruckwasser bei 260 °C, 25 MPa und 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfat.Abb. 5.3.1-2: Umsetzung von Fructose in heißem Hochdruckwasser bei 260 °C, 25 MPa und 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfat.

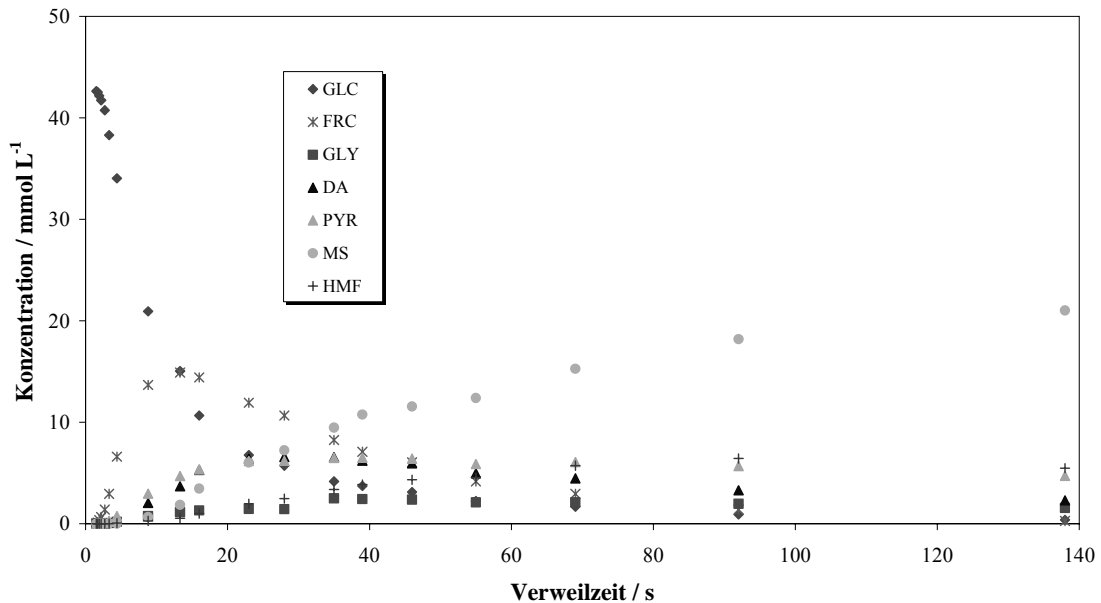


Abb. 5.3.1-3: Umsetzung von Glucose in heißem Hochdruckwasser bei 260 °C, 25 MPa und 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfat.

Die Kurven weisen Verläufe auf, wie sie für Folge-, Parallel- und Gleichgewichtsreaktionen typisch sind. Aus den oben dargestellten Daten lassen sich so recht komplexe Reaktionsnetzwerke ableiten, welche in den Kap. 5.3.3, 5.3.4 und 5.3.5 simuliert und den experimentellen Befunden angepasst wurden. Dazu kam die Kinetiksoftware „DynaFit“ zur Anwendung.

5.3.2 Kinetiksoftware „DynaFit“

„DynaFit“ besteht maßgeblich aus einem numerischen Löser für Differentialgleichungen (Livermore Solver of ODE Systems) und einem Parameterschätzer (Levenberg-Marquardt-Algorithmus)^[115]. Die Aussage über die Güte des Fits (Anpassung des zeitlichen Konzentrationsverlaufs an die experimentellen Daten) wird über die kleinste Summe der Fehlerquadrate getroffen. Mit Hilfe des Programms kann nach Eingabe der Konzentration/Verweilzeit-Verläufe die intrinsische Kinetik eines Systems untersucht und die Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden. Das Programm nimmt für jeden Reaktanten eine Reaktionsordnung von eins an. Das vorgegebene Reaktormodell ist der Batchkessel bzw. das ideale Strömungsrohr. Es ist nicht möglich, ein alternatives Reaktormodell (s. Kap. 5.1.2) mit in die Modellierung einzubeziehen.

Die Software kann mehrere Modelle verwalten, diese auf einen Satz experimenteller Daten anwenden und sie anschließend untereinander vergleichen (Modelldiskriminierung)^[116]. Das Beispiel eines Script-Files ist in Kap. 8.4 dargestellt.

5.3.3 Modelldiskriminierung der Reaktion Dihydroxyaceton zu Milchsäure

Aus Literaturangaben (vgl. Kap. 2.6.3) und eigenen experimentellen Beobachtungen (vgl. Kap. 5.3.1) wird zunächst ein recht einfaches Modell für die Umsetzung von Dihydroxyaceton zu Milchsäure angenommen (Abb. 5.3.3-1).

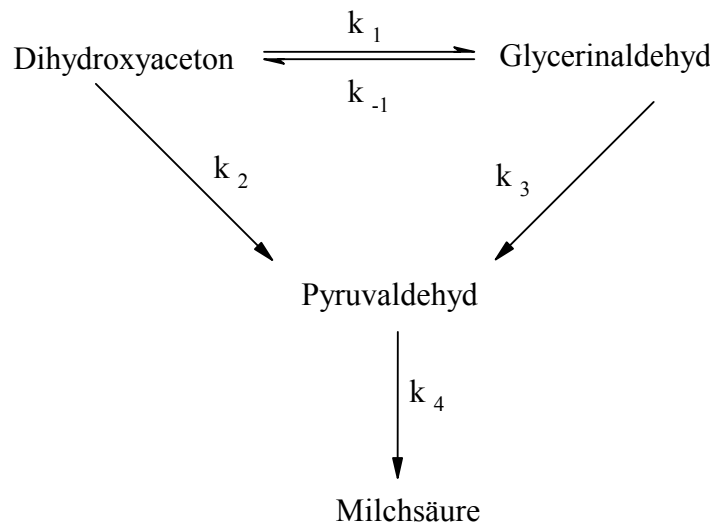


Abb. 5.3.3-1: Mechanismus DA-A-1 für die Umsetzung von DA zu MS.

Das Differentialgleichungssystem dieses und aller folgenden Modelle ist in Kap. 8.4 gezeigt. Die Anpassung dieses Modells an die experimentellen Daten ist in Abb. 5.3.3-2 dargestellt. Die resultierenden Geschwindigkeitskonstanten sind ebenfalls in Kap. 8.4 aufgelistet.

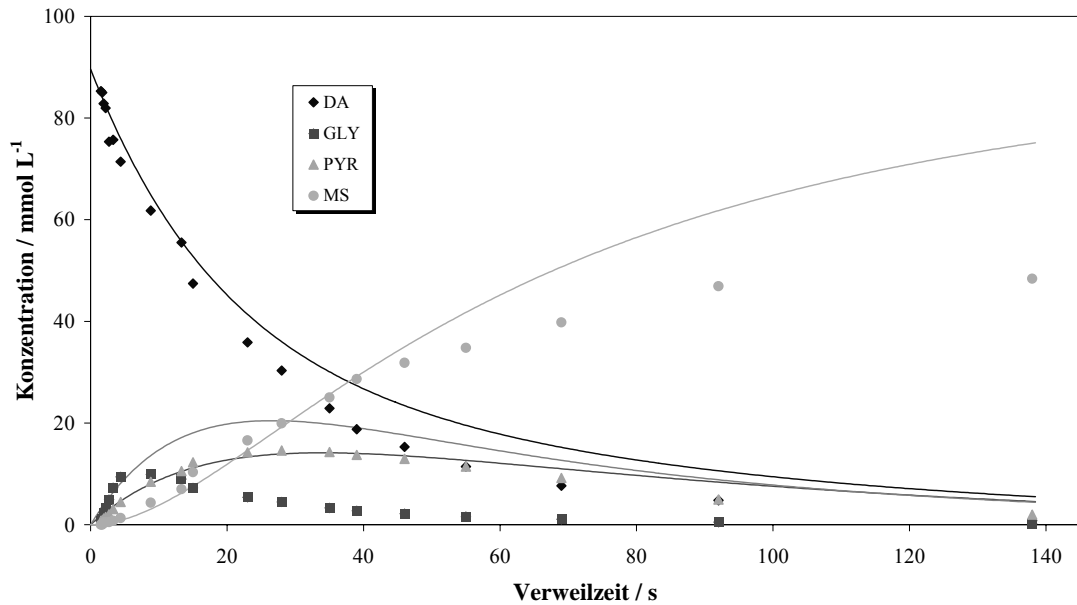


Abb. 5.3.3-2: Umsetzung von Dihydroxyaceton bei 260 °C, 25 MPa und 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfat. Vergleich der experimentellen und der mit Modell DA-A-1 berechneten Daten. $\text{FQS}^*=38,431$.

Das Modell kann die experimentellen Ergebnisse nur ungenau wiedergeben. Eine Erweiterung des einfachen Modells DA-A-1 ist demnach nötig. Folgende Beobachtung wird dabei in Betracht gezogen:

Die zahlreichen unterschiedlichen Substanzen, die in der Reaktionslösung nebeneinander vorliegen, sind in der Lage Nebenprodukte zu bilden, die als Oligomere (Humine) den Proben eine bräunliche Färbung verleihen^[117,118] (s. Abb. 5.3.3-3).



Abb. 5.3.3-3: Färbung des Reaktorausstrags der Fructoseumsetzung bei 260°C, 25 MPa und 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfatzusatz im Verweilzeitbereich von 15 (ganz links) bis 138 Sekunden (ganz rechts). Dihydroxyaceton und Glucose ergeben ähnlich gefärbte Reaktoraussträge.

* FQS = Fehlerquadratsumme

Da diese Braunprodukte jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht analysiert werden konnten, wurde für die quantitative Beschreibung der Nebenprodukte der *TRC*-Wert (*total recovered carbon*) eingeführt (Gl. 5.3.3-1). Dieser gibt an, wieviel Prozent des eingesetzten Kohlenstoffs sich in den quantitativ erfassten Produkten wiederfinden. Aus der Differenz zur vollständigen Wiederfindung (100 %) lässt sich die Menge des zu Nebenprodukten umgesetzten Kohlenstoffs berechnen.

$$TRC = 100 \cdot \sum_0^i \frac{c_i}{c_{0,E}} \cdot \frac{N_i^C}{N_E^C} \quad (5.3.3-1)$$

TRC : Wiedergefundener Kohlenstoff (*total recovered carbon*) / %

c_i : Konzentration des betrachteten Produktes / mol L⁻¹

$c_{0,E}$: Anfangskonzentration des Edukts / mol L⁻¹

N_i^C : Anzahl der Kohlenstoffatome im betrachteten Produkt *i*

N_E^C : Anzahl der Kohlenstoffatome im Edukt

Tab. 5.3.3-1: *TRC*-Werte nach der Umsetzung von Dihydroxyaceton, Fructose und Glucose bei 260 °C, 25 MPa und 400 ppm (g g⁻¹) Zinksulfatzusatz.

Verweilzeit / s	<i>TRC</i> -DA / %	<i>TRC</i> -FRC / %	<i>TRC</i> -GLC / %
0	100,00	100,00	100,00
15	86,28	72,11	75,32
23	80,43	68,36	68,42
28	77,37	61,12	65,96
35	73,16	63,83	63,03
39	71,33	60,65	61,60
46	69,54	56,69	59,39
55	66,12	54,66	52,62
69	64,45	54,33	54,13
92	63,17	55,75	51,96
138	57,32	53,15	46,59

Das Modell wird nun dahingehend erweitert, dass von jeder Substanz im Reaktionsnetzwerk eine Reaktion zu Nebenprodukten zugelassen wird. Die Anpassung dieses Modells DA-A-2 an die experimentellen Daten ist in Abb. 5.3.3-4 dargestellt.

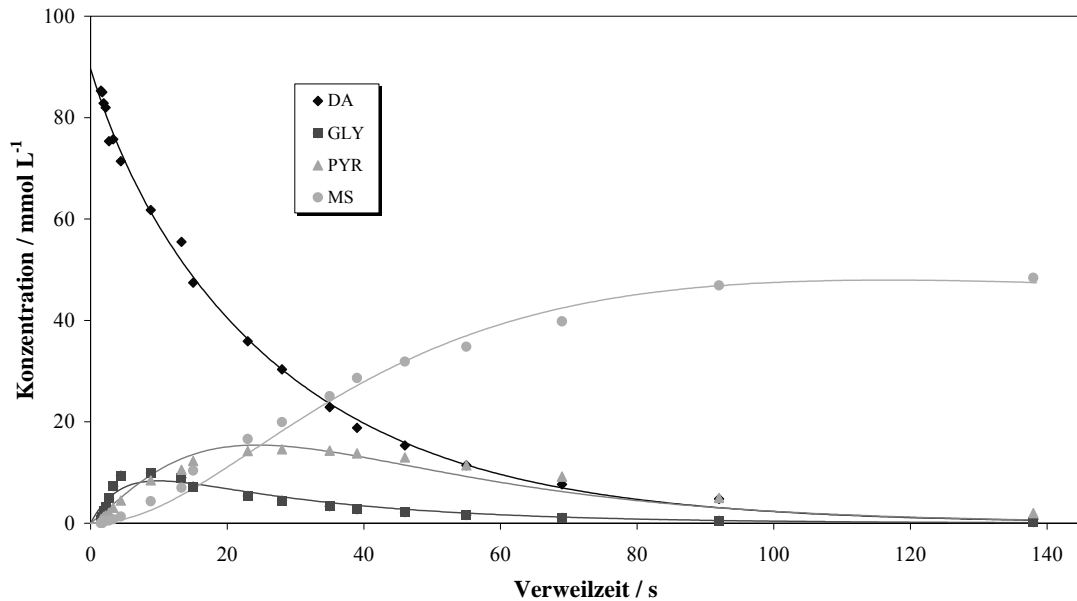


Abb. 5.3.3-4: Umsetzung von Dihydroxyaceton bei 260 °C, 25 MPa und 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfat. Vergleich der experimentellen und der mit Modell DA-A-2 berechneten Daten. FQS=2,183.

Dieses Modell gibt den experimentell bestimmten Konzentrationsverlauf recht gut wieder. Die Summe der Fehlerquadrate, welche als Zielgröße vom Parameterschätzer der Software minimiert wird und als Maß für die Güte des Fits angesehen werden kann, fällt von ursprünglich 38,431 (DA-A-1) auf 2,183.

Die Isomerisierung von Dihydroxyaceton zu Glycerinaldehyd verläuft über eine Propentriol-Zwischenstufe. Diese ist nicht isolierbar oder analytisch erfassbar. Es lässt sich jedoch ein Reaktionsmechanismus aufstellen, bei dem zusätzlich aus dieser Zwischenstufe der intermediäre Pyruvaldehyd gebildet wird. Das entsprechende Modell DA-B-1 ist in Abb. 5.3.3-5 dargestellt.

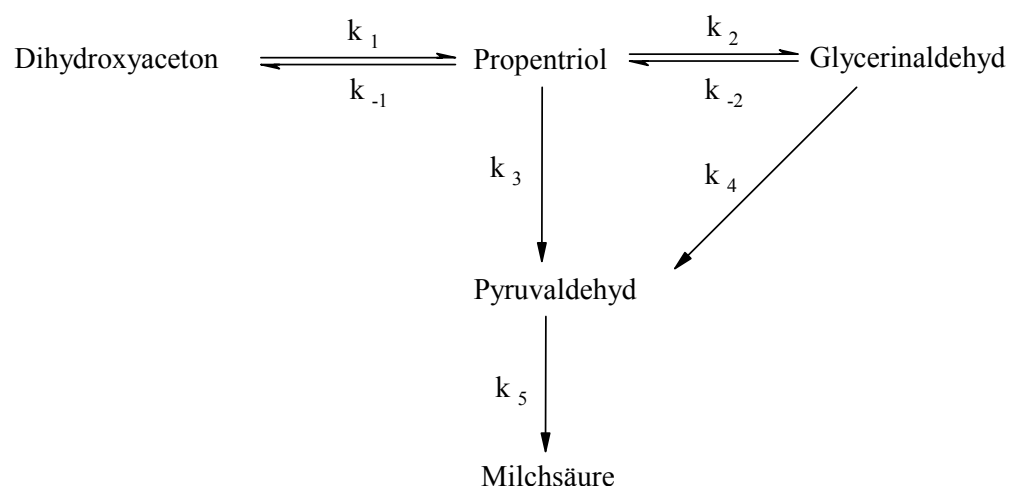


Abb. 5.3.3-5: Mechanismus DA-B-1 für die Umsetzung von DA zu MS.

Die Anpassung dieses Modells an die experimentellen Daten ist in Abb. 5.3.3-6 dargestellt.

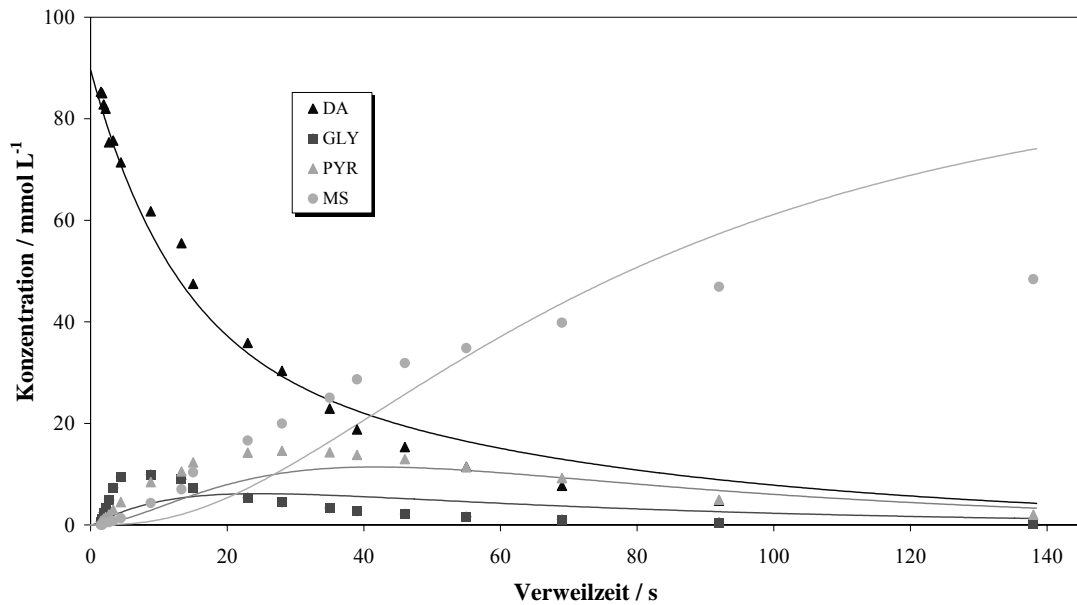


Abb. 5.3.3-6: Umsetzung von Dihydroxyaceton bei 260 °C, 25 MPa und 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfat. Vergleich der experimentellen und der mit Modell DA-B-1 berechneten Daten. FQS=24,719.

Im Vergleich zu Model DA-A-1 gelingt hier die Anpassung des Modells an die experimentellen Daten schon besser, jedoch noch nicht zufrieden stellend. Das Modell wird nun ebenfalls um Reaktionen aller beteiligten Spezies zu Nebenprodukten erweitert. Die Anpassung dieses Modells DA-B-2 an die experimentellen Daten ist in Abb. 5.3.3-7 dargestellt.

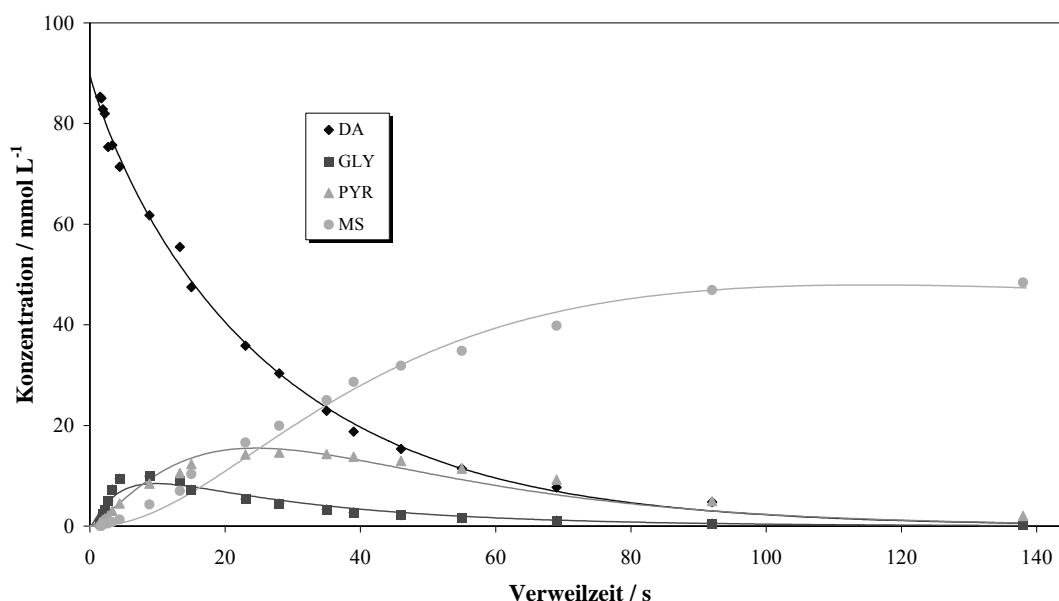


Abb. 5.3.3-7: Umsetzung von Dihydroxyaceton bei 260 °C, 25 MPa und 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfat. Vergleich der experimentellen und der mit Modell DA-B-2 berechneten Daten. FQS=2,134.

Es gelingt eine gute Anpassung, die Fehlerquadratsumme erreicht einen Wert von 2,134. Weitere Varianten möglicher Reaktionsmodelle für die mit Zinksulfat katalysierte Umsetzung von Dihydroxyaceton zu Milchsäure beschreibt Sarlea^[119].

In Tab. 5.3.3-2 sind die Ergebnisse der Diskriminierung der vier beschriebenen Modelle zusammengefasst.

Tab. 5.3.3-2: Ergebnisse der Diskriminierung der in dieser Arbeit vorgestellten Reaktionsnetzwerke für die zinkkatalysierte Umsetzung von Dihydroxyaceton zu Milchsäure in heißem Hochdruckwasser.

Modell DA	-A	-B
-1	FQS = 38,431 5 Parameter	FQS = 24,719 7 Parameter
-2	FQS = 2,183 9 Parameter	FQS = 2,134 12 Parameter

Ohne Berücksichtigung der Reaktionen zur Bildung von Nebenprodukten liefert Modell B eine bessere Übereinstimmung der simulierten mit den experimentellen Daten. Werden beide Modelle erweitert, so lässt sich durch Vergleich der Fehlerquadratsumme keine Aussage treffen, welches Modell die Realität besser zu beschreiben vermag.

Aufgrund dieser Ergebnisse wird die Struktur von Modell DA-B-1 für die Gestaltung der noch komplexeren Reaktionsnetzwerke der zinkkatalysierten Umsetzung von Fructose bzw. Glucose zu Milchsäure verwendet (Modell FRC-B-1 bzw. Modell GLC-B-1).

5.3.4 Modelldiskriminierung der Reaktion Fructose zu Milchsäure

Aus Literaturangaben und eigenen experimentellen Beobachtungen wird folgendes Modell FRC-A-1 aufgestellt. Die Darstellungsweise erfolgt schematisch, die stöchiometrischen Koeffizienten sind hier nicht dargestellt, werden aber bei der mathematischen Modellierung mit berücksichtigt.

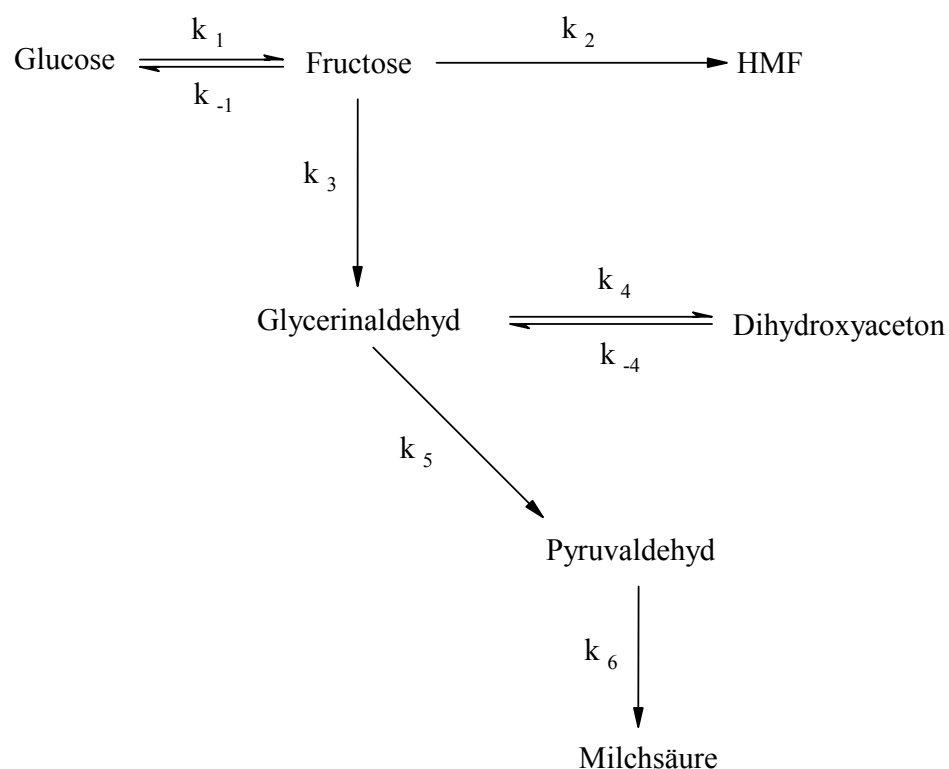


Abb. 5.3.4-1: Mechanismus FRC-A-1 für die Umsetzung von FRC zu MS.

Die Anpassung des Modells an die experimentellen Daten ist in Abb. 5.3.4-2 dargestellt.

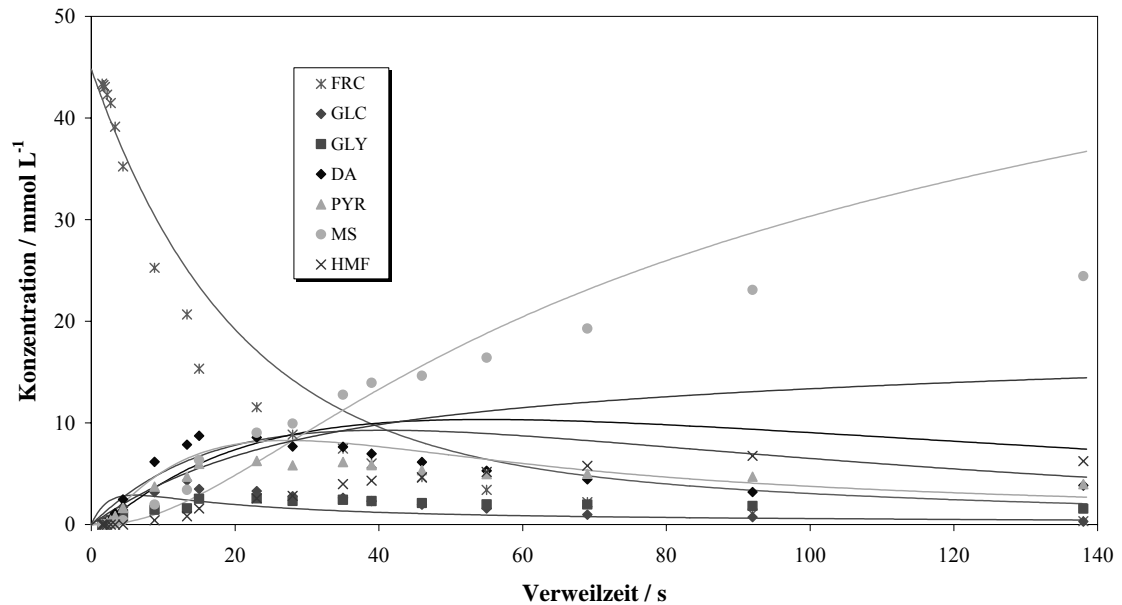


Abb. 5.3.4-2: Umsetzung von Fructose bei 260 °C, 25 MPa und 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfat. Vergleich der experimentellen und der mit Modell FRC-A-1 berechneten Daten. FQS=11,20.

Die Fehlerquadratsumme dieser Anpassung beträgt 11,20. Dieses Modell wird nun ebenfalls um Reaktionen aller beteiligten Spezies zu Nebenprodukten erweitert. Die Anpassung dieses Modells FRC-A-2 an die experimentellen Daten ist in Abb. 5.3.4-3 dargestellt.

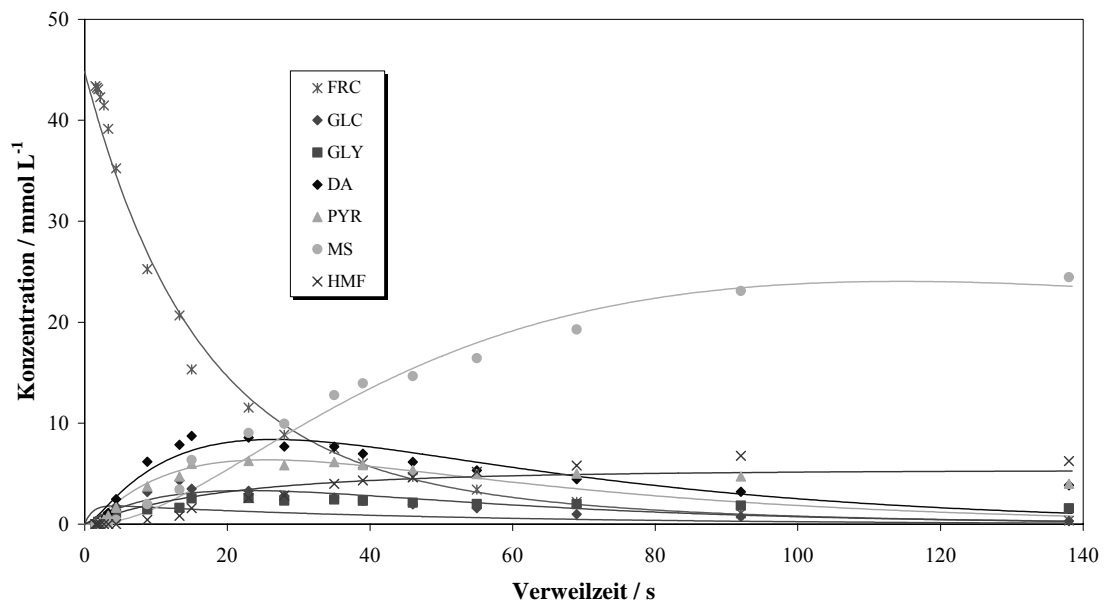


Abb. 5.3.4-3: Umsetzung von Fructose bei 260 °C, 25 MPa und 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfat. Vergleich der experimentellen und der mit Modell FRC-A-2 berechneten Daten. FQS=1,388.

Die Fehlerquadratsumme verringert sich bei dieser Anpassung auf 1,388.

Die aus der Modellierung der Umsetzung von Dihydroxyaceton zu Milchsäure gewonnenen Erkenntnisse werden nun in folgendes Modell FRC-B-1 implementiert (s. Abb. 5.3.4-4).

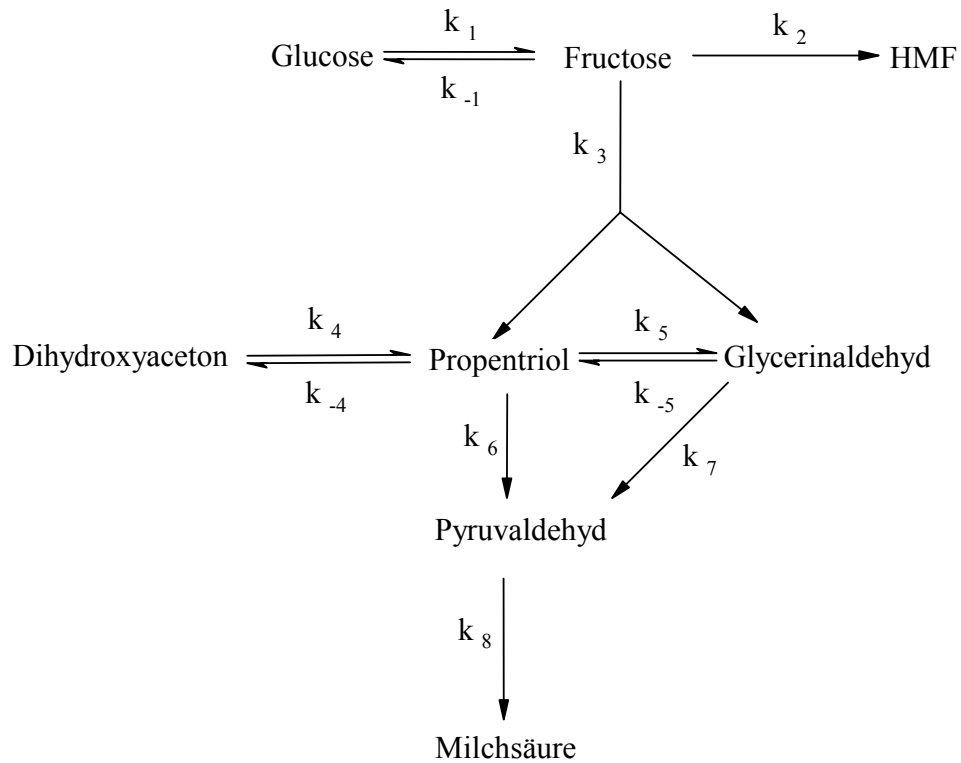


Abb. 5.3.4-4: Mechanismus FRC-B-1 für die Umsetzung von FRC zu MS.

Die Anpassung des Modells an die experimentellen Daten ist in Abb. 5.3.4-5 dargestellt.

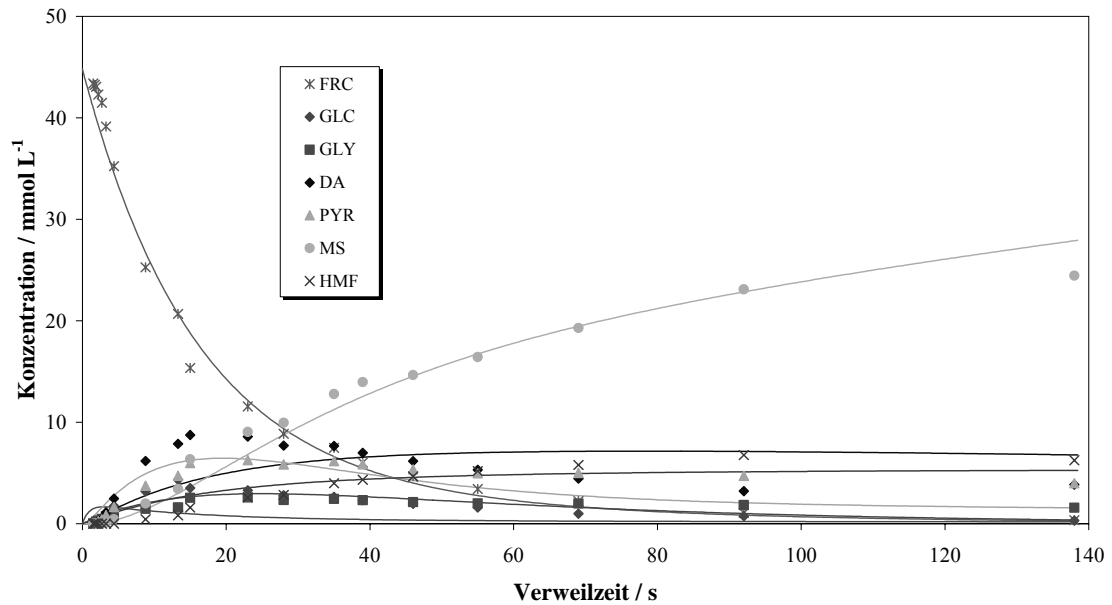


Abb. 5.3.4-5: Umsetzung von Fructose bei 260 °C, 25 MPa und 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfat. Vergleich der experimentellen und der mit Modell FRC-B-1 berechneten Daten. FQS=2,216.

Die Übereinstimmung der berechneten mit den experimentellen Daten ist bei diesem Modell recht gut, was die niedrige Fehlerquadratsumme von 3,374 unterstreicht. Die Erweiterung des Modells um Reaktionen aller Spezies zu Nebenprodukten (FRC-B-2) ergibt dennoch eine verbesserte Anpassung an die experimentellen Werte, wie aus Abb. 5.3.4-6 zu entnehmen ist.

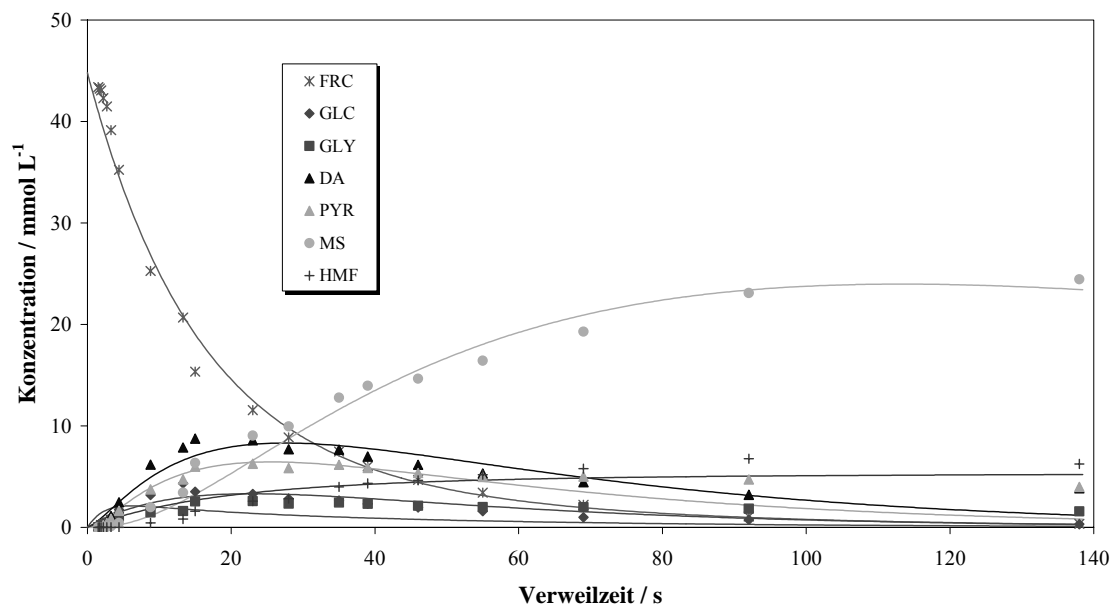


Abb. 5.3.4-6: Umsetzung von Fructose bei 260 °C, 25 MPa und 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfat. Vergleich der experimentellen und der mit Modell FRC-B-2 berechneten Daten. FQS=1,388.

Hierbei erniedrigt sich die Fehlerquadratsumme auf 1,388. Insbesondere die Anpassung der Kurve an die Dihydroxyacetonkonzentrationen gelingt wesentlich besser. In Tab. 5.3.4-1 sind die Ergebnisse der Diskriminierung der vier beschriebenen Modelle zusammengefasst.

Tab. 5.3.4-1: Ergebnisse der Diskriminierung der in dieser Arbeit vorgestellten Reaktionsnetzwerke für die zinkkatalysierte Umsetzung von Fructose zu Milchsäure in heißem Hochdruckwasser.

Modell FRC	-A	-B
-1	FQS = 11,20 8 Parameter	FQS = 2,216 11 Parameter
-2	FQS = 1,388 15 Parameter	FQS = 1,388 19 Parameter

Modell FRC-B-1 gibt den experimentell ermittelten Sachverhalt wesentlich besser wieder als Modell FRC-A-1. Nach der Erweiterung lassen sich die Modelle nicht mehr diskriminieren.

5.3.5 Modelldiskriminierung der Reaktion Glucose zu Milchsäure

Zur mathematischen Beschreibung der Umsetzung von Glucose zu Milchsäure werden die gleichen Modelle wie bei der zuvor dargestellten Modellierung der Fructoseumsetzung verwendet. Die stöchiometrischen Koeffizienten sind hier ebenfalls nicht dargestellt, werden aber bei der mathematischen Modellierung mit berücksichtigt. Die Modelle GLC-A-1 (Abb. 5.3.5-1) und GLC-B-1 (Abb. 5.3.5-2) werden ebenfalls um Reaktionen aller Spezies zu Nebenprodukten erweitert (GLC-A-2 bzw. GLC-B-2).

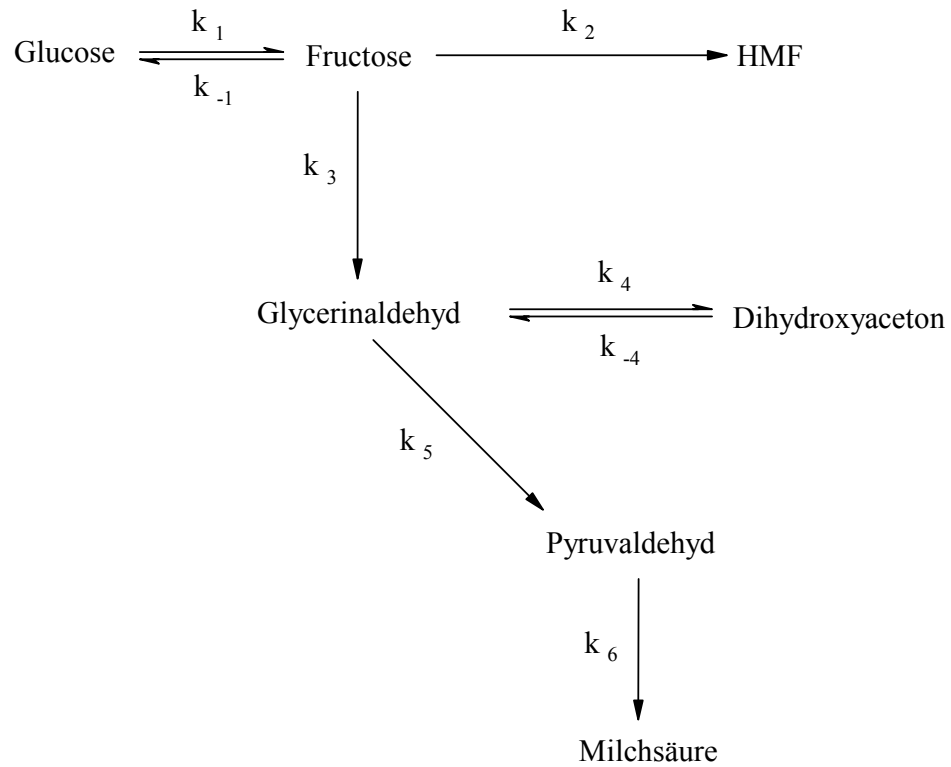


Abb. 5.3.5-1: Mechanismus GLC-A-1 für die Umsetzung von GLC zu MS.

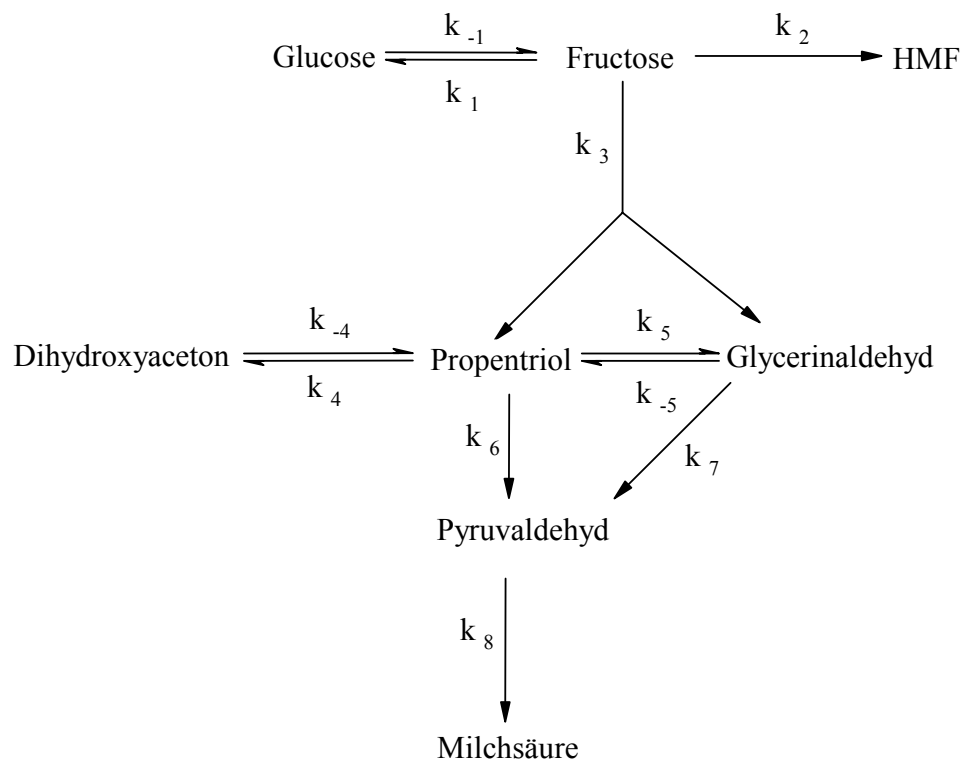


Abb. 5.3.5-2: Mechanismus GLC-B-1 für die Umsetzung von GLC zu MS.

Die Anpassung der Modelle GLC-A-1 und GLC-A-2 an die experimentellen Daten ist in der Abb. 5.3.5-3 bzw. Abb. 5.3.5-4 dargestellt.

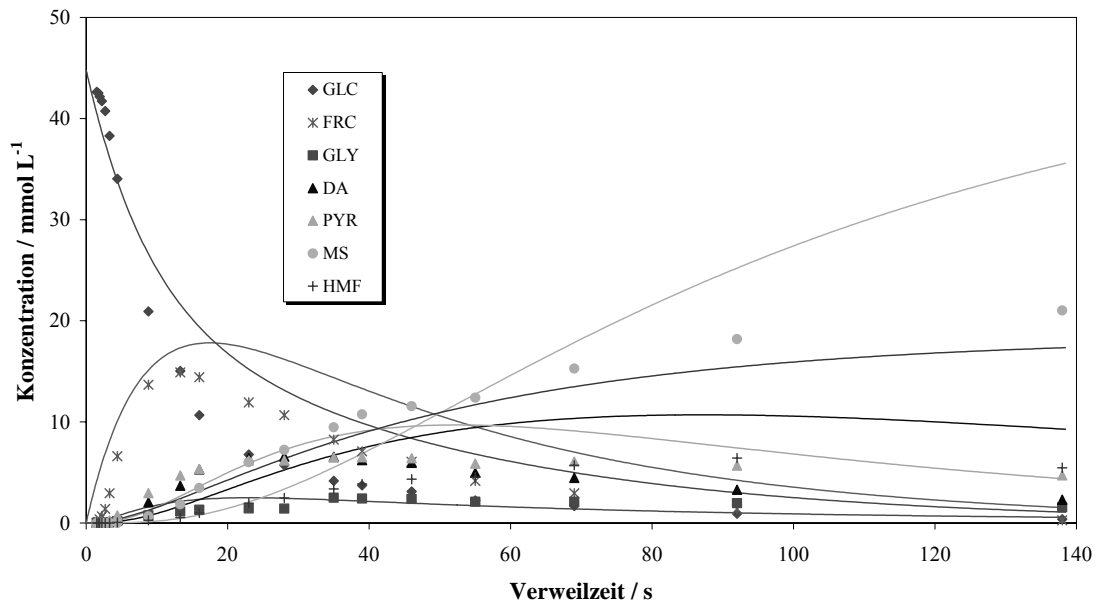


Abb. 5.3.5-3: Umsetzung von Glucose bei 260 °C, 25 MPa und 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfat. Vergleich der experimentellen und der mit Modell GLC-A-1 berechneten Daten. FQS=14,373.

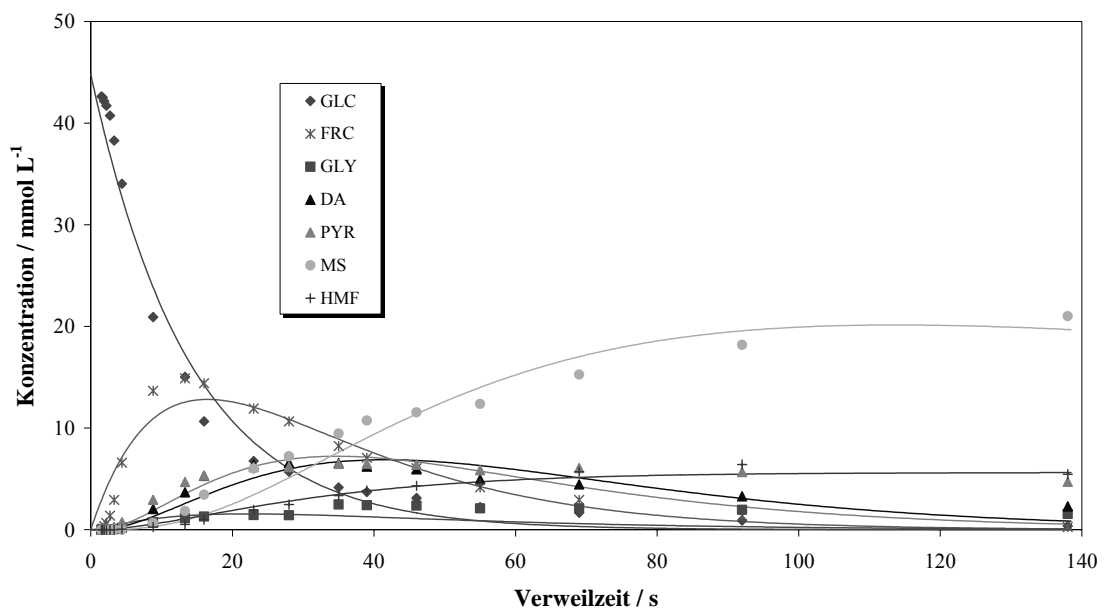


Abb. 5.3.5-4: Umsetzung von Glucose bei 260 °C, 25 MPa und 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfat. Vergleich der experimentellen und der mit Modell GLC-A-2 berechneten Daten. FQS=2,06.

Die Anpassung der Modelle GLC-B-1 und GLC-B-2 an die experimentellen Daten ist in der Abb. 5.3.5-5 bzw. Abb. 5.3.5-6 dargestellt.

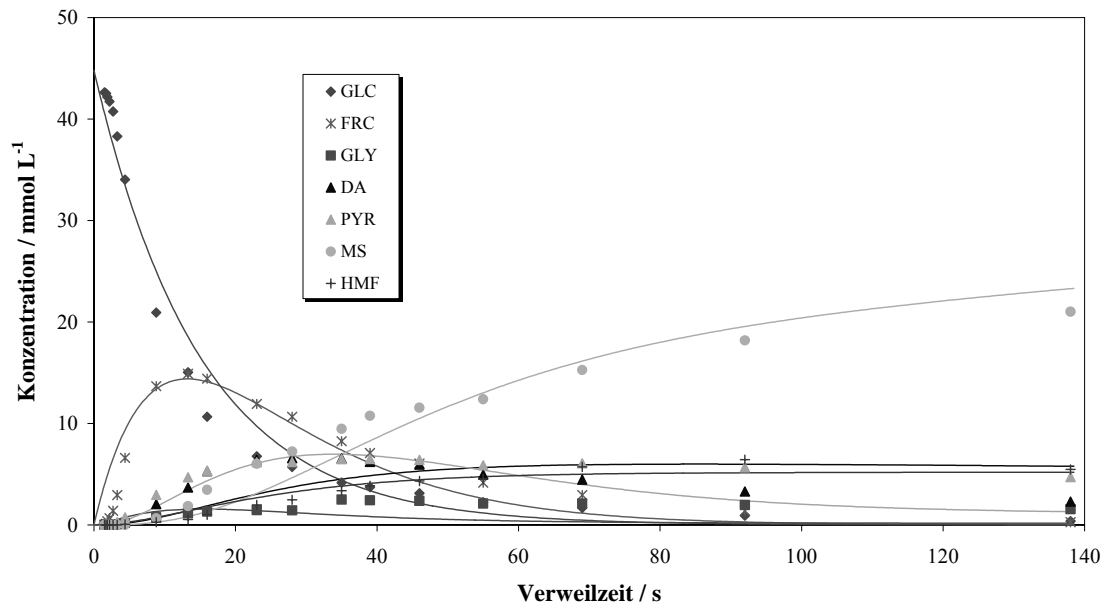


Abb. 5.3.5-5: Umsetzung von Glucose bei 260 °C, 25 MPa und 400 ppm (g g⁻¹) Zinksulfat. Vergleich der experimentellen und der mit Modell GLC-B-1 berechneten Daten. FQS=3,194.

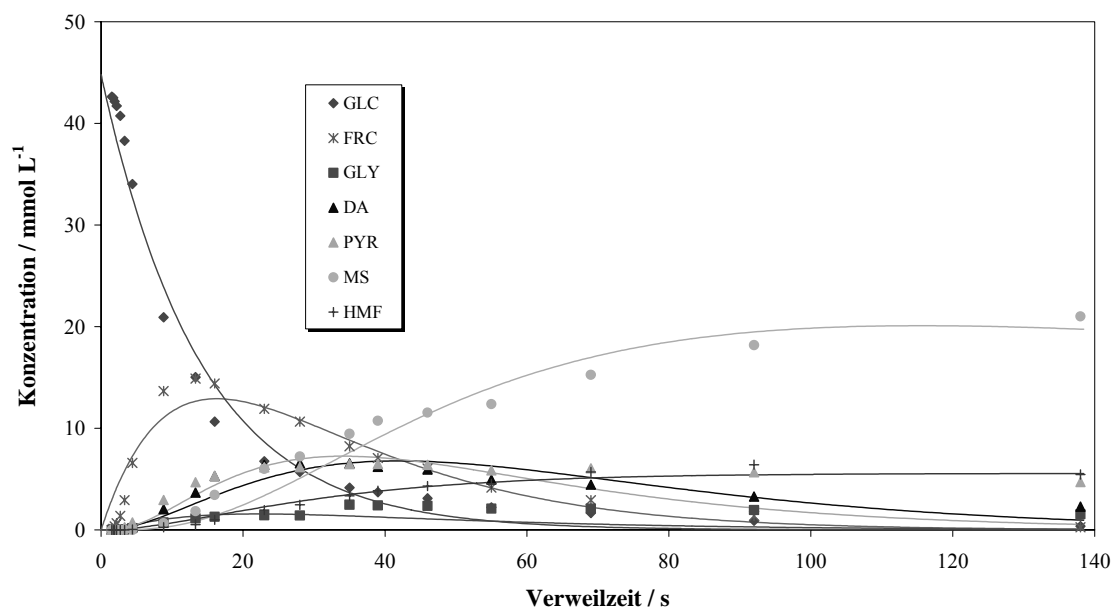


Abb. 5.3.5-6: Umsetzung von Glucose bei 260 °C, 25 MPa und 400 ppm (g g⁻¹) Zinksulfat. Vergleich der experimentellen und der mit Modell GLC-B-2 berechneten Daten. FQS=2,083.

In Tab. 5.3.5-1 sind die Ergebnisse der Diskriminierung der vier beschriebenen Modelle zusammengefasst.

Tab. 5.3.5-1: Ergebnisse der Diskriminierung der in dieser Arbeit vorgestellten Reaktionsnetzwerke für die zinkkatalysierte Umsetzung von Glucose zu Milchsäure in heißem Hochdruckwasser.

Modell GLC	-A	-B
-1	FQS = 14,373 8 Parameter	FQS = 3,194 11 Parameter
-2	FQS = 2,060 15 Parameter	FQS = 2,083 19 Parameter

Wie bereits bei der Reaktion Fructose zu Milchsäure beobachtet, spiegelt hier erneut Modell B-1 das experimentell ermittelte Reaktionsgeschehen besser wieder. Auf der komplexeren Ebene der Modelle ist ebenfalls keine Diskriminierung möglich. Dies ist dadurch zu erklären, dass die Modelle mathematisch unbestimmt sind, d. h. mehr Parameter als experimentell bestimmte Datensätze vorhanden sind.

5.4 Fehlerbetrachtung

Die experimentellen Daten können durch unterschiedliche Fehlerquellen verfälscht werden. Als größte Fehler sind die Ungenauigkeit der Analytik sowie das reale Verhalten des Reaktors hervorzuheben. Aus der Kalibration der verwendeten Analysengeräte ergeben sich folgende relative Fehler für die Bestimmung der Konzentration der jeweiligen Analyten (Tab. 5.4-1):

Tab. 5.4-1: Relativer Fehler bei der Bestimmung der Konzentration.

Analyt	rel. Fehler / %
Glucose	2,1
Fructose	1,6
Dihydroxyaceton	1,2
Glycerinaldehyd	3,8
Pyruvaldehyd	4,2
Milchsäure	1,1
HMF	6,1

Diese Fehlergrenzen sind bei HPLC Analysensystemen üblich.

Das Verweilzeitverhalten des Reaktors wurde unter Standardbedingungen ermittelt und unter entsprechenden Reaktionsbedingungen simuliert. Die daraus erhaltenen Bodensteinzahlen von ca. 20 lassen als tatsächliches Reaktormodell eine Kaskade von zehn Rührkesseln vermuten. Um diese Annahme näher zu überprüfen, wurden experimentelle Umsätze von Fructose (Abb. 5.4-1), Glucose (Abb. 5.4-2) und Dihydroxyaceton (Abb. 5.4-3) mit theoretisch berechneten Umsätzen des idealen Strömungsrohres (Gl. 5.4-1) und einer Reaktorkaskade mit zehn Rührkesseln (Gl. 5.4-2) verglichen. Die benötigten Geschwindigkeitskonstanten sind aus der Modellierung der jeweiligen Datensätze entnommen.

$$\text{Umsatz im PFR}^{[105]}: \quad 1 - \exp(-k\tau) \quad (5.4-1)$$

$$\text{Umsatz in CSTR}^{[105]}: \quad 1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{k\tau}{n}\right)^n} \quad (5.4-2)$$

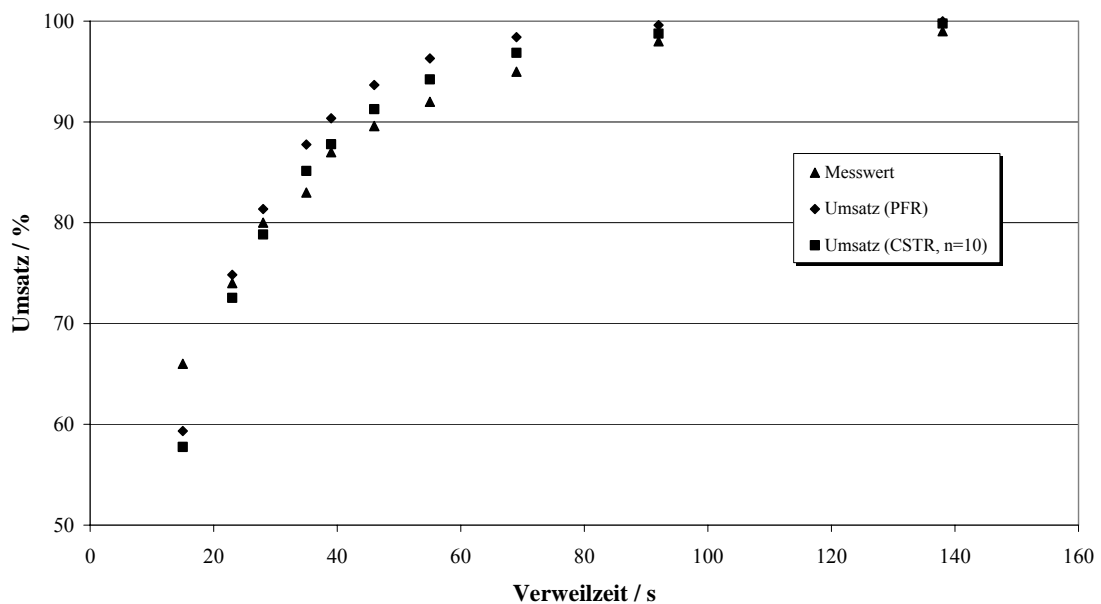


Abb. 5.4-1: Vergleich der experimentell bestimmten Umsatzgrade von Fructose bei 260 °C, 25 MPa und 400 ppm (g g⁻¹) Zinksulfatzusatz mit theoretisch berechneten Umsatzgraden für ein ideales Rohr und einer Reaktorkaskade mit zehn Rührkesseln.

Es ergibt sich eine durchschnittliche Abweichung zum idealen Strömungsrohr von 1,6 % und eine Abweichung zur zehnstufigen Reaktorkaskade von 0,7 %.

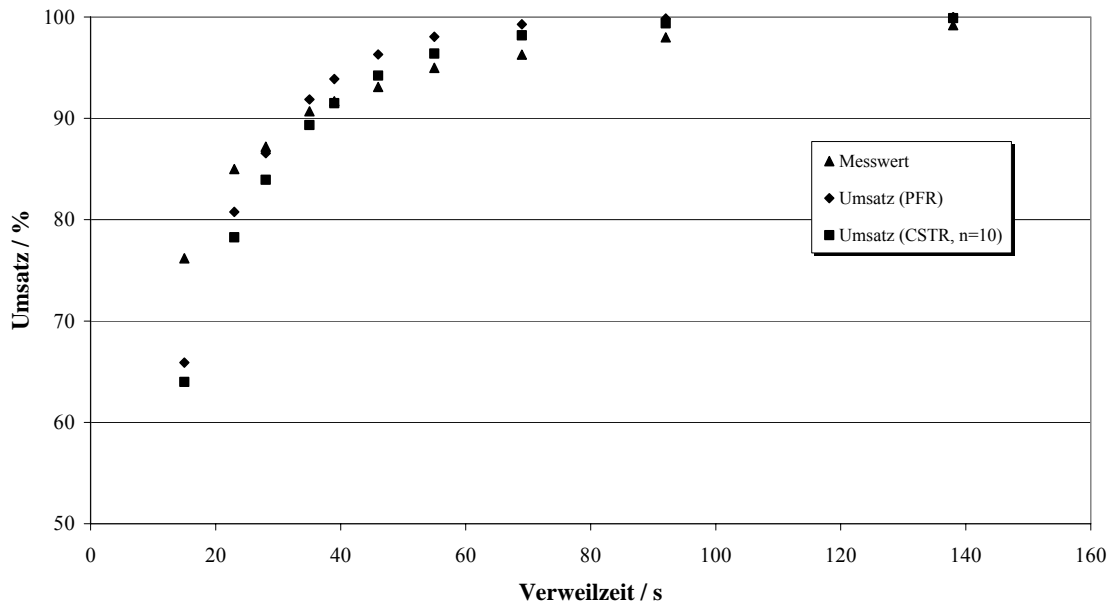


Abb. 5.4-2: Vergleich der experimentell bestimmten Umsatzgrade von Glucose bei 260 °C, 25 MPa und 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfatzusatz mit theoretisch berechneten Umsatzgraden für ein ideales Rohr und einer Reaktorkaskade mit zehn Rührkesseln.

Es ergibt sich eine durchschnittliche Abweichung zum idealen Strömungsrohr von 0,6 % und eine Abweichung zur zehnstufigen Reaktorkaskade von 2,7 %.

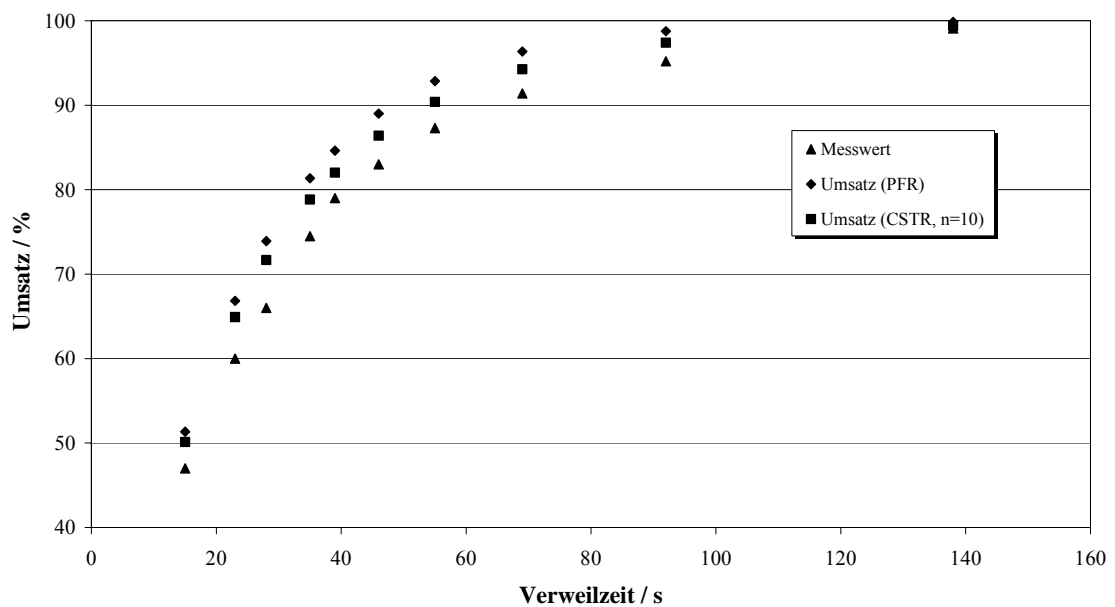


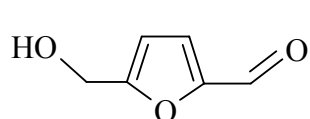
Abb. 5.4-3: Vergleich der experimentell bestimmten Umsatzgrade von Dihydroxyaceton bei 260 °C, 25 MPa und 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfatzusatz mit theoretisch berechneten Umsatzgraden für ein ideales Rohr und einer Reaktorkaskade mit zehn Rührkesseln.

Hierbei ergibt sich eine durchschnittliche Abweichung zum idealen Strömungsrohr von 6,7 % und eine Abweichung zur zehnstufigen Reaktorkaskade von 4,4 %.

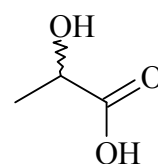
Durch Mittelwertbildung über alle drei Versuchsreihen ergibt sich eine Abweichung von ca. 3 % der experimentell bestimmten Werte zum idealen Strömungsrohr. Die in Kap. 5.3.2 vorgestellte Software verwendet zur kinetischen Modellierung den Batchkessel bzw. das ideale Strömungsrohr als Reaktormodell. Die Anwendung dieser Software bzw. die Vernachlässigung des realen Reaktorverhaltens bewirkt demnach lediglich einen geringen Fehler in den angepassten mathematischen Modellen.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Kohlenhydrate, welche in einem Umfang von ca. 150 Mrd. t a⁻¹ von der Natur produziert werden, in nah- und überkritischen Fluiden thermisch bzw. thermisch/homogenkatalytisch in industriell relevante Zwischenprodukte wie 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) und Milchsäure umgewandelt:



5-Hydroxymethylfurfural



DL-Milchsäure

5-Hydroxymethylfurfural

Ein Verfahren zur Produktion von HMF ist von der Südzucker AG patentiert. Dieses findet jedoch gegenwärtig keine Anwendung. Das Patent beschreibt die säurekatalysierte Dehydratisierung von Fructose in Wasser in einem diskontinuierlichen Verfahren unter Normaldruck^[66]. Dabei wird über Ausbeuten von 55 % (mol mol⁻¹) berichtet. Höhere Ausbeuten um 90 % (mol mol⁻¹) werden in DMSO erreicht, die Produktisolierung wird allerdings als sehr aufwändig beschrieben^[62].

Ein neues kontinuierliches Verfahren zur Produktion von HMF wurde erarbeitet. Dieses beruht auf der säurekatalysierten Dehydratisierung von Fructose in heißem Aceton unter Druck (180 °C, 20 MPa) in einem Strömungsrohrreaktor. Dabei sind Ausbeuten bis 78 % (mol mol⁻¹) zu erreichen. Das vorgeschlagene Produktionsverfahren ist in Abb. 6-1 dargestellt:

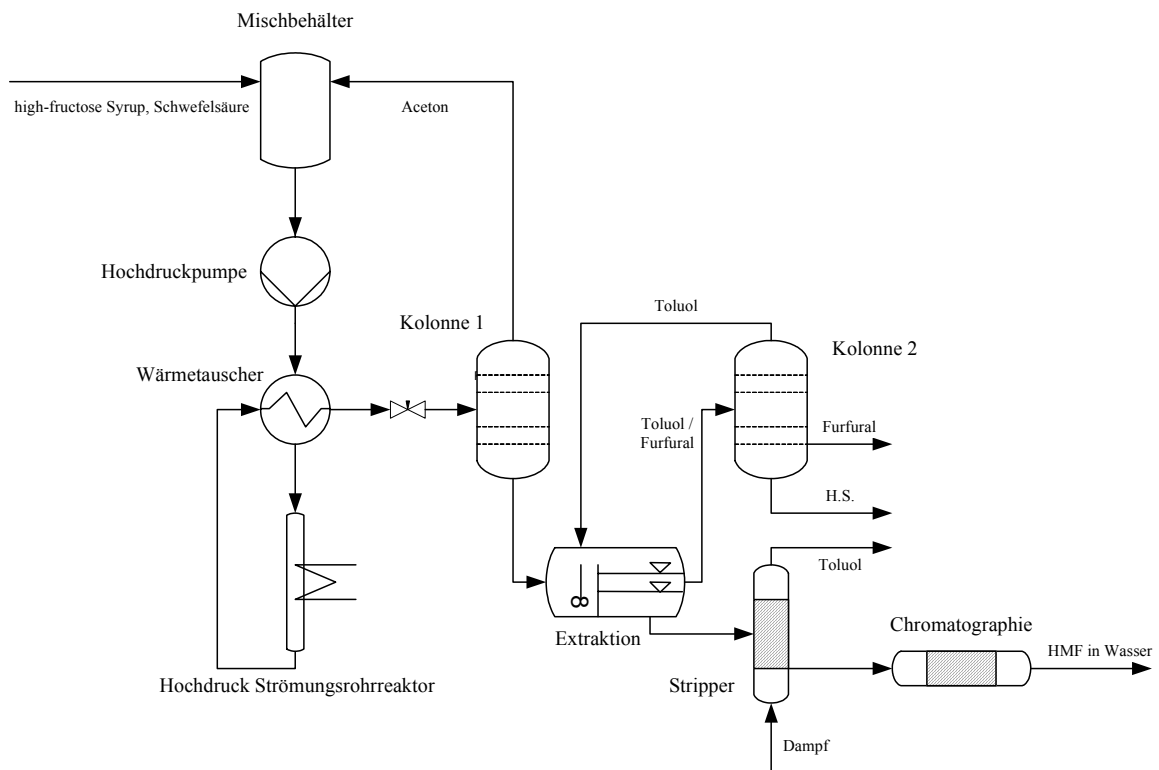


Abb. 6-1: Neues kontinuierliches Verfahren zur Produktion von HMF in heißem Aceton unter Druck (180 °C, 20 MPa). Furfural entsteht als Koppelprodukt. Die Aufarbeitung von HMF erfolgt nach dem patentierten Verfahren der Südzucker AG.

Außerdem konnte gezeigt werden, dass Fructose in heißem Methanol unter Druck (240 °C, 20 MPa) über HMF als Zwischenprodukt zu 5-Methoxymethylfurfural (MMF) mit einer Ausbeute von ebenfalls 78 % (mol mol^{-1}) umgesetzt werden kann.

Zur Begründung der Abhängigkeit der unterschiedlichen Ausbeuten von den verwendeten Lösungsmitteln wurde die Tautomerendistribution von Fructose in Wasser, Aceton/Wasser-Mischungen, Methanol und DMSO ermittelt. Dabei zeigt sich, dass die erreichten Selektivitäten direkt proportional zur Konzentration der furanoiden Formen der Fructose sind (s. Abb. 6-2):

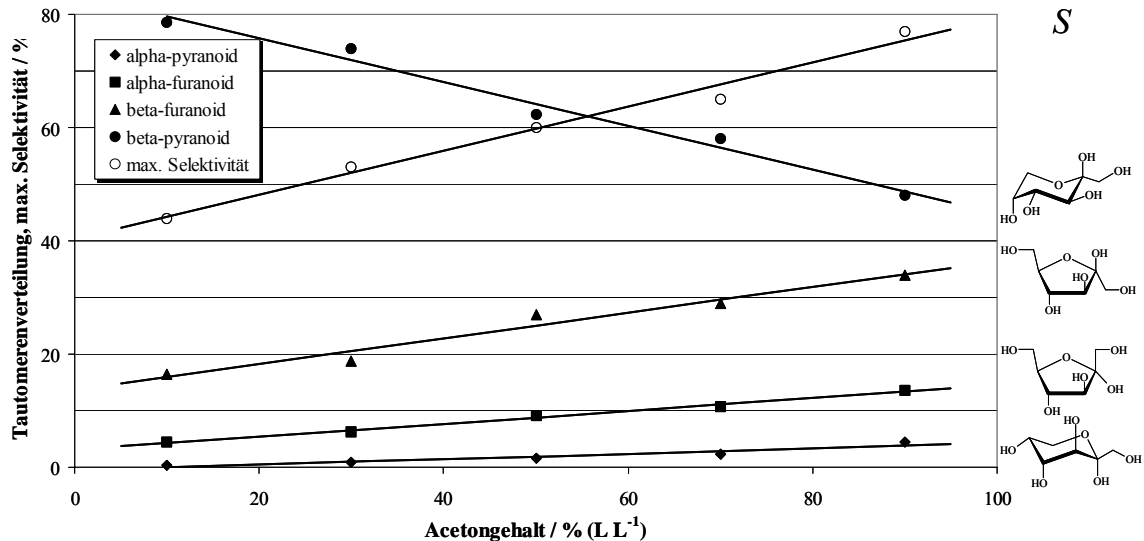


Abb. 6-2: Anteil pyranoider und furanoider Formen der Fructosetautomere bei 25 °C und 0,1 MPa sowie maximal erreichbare Selektivitäten bei der Umsetzung von Fructose in Aceton/Wasser-Mischungen variabler Zusammensetzung bei 180 °C, 20 MPa und 10 mmol L⁻¹ Schwefelsäurezusatz.

DL-Milchsäure

Die biotechnologische Herstellung von Milchsäure aus Glucose mittels Lactobakterien ist ein etabliertes Verfahren, die Weltjahresproduktion betrug im Jahre 2003 100.000 t^[87]. Bei dieser fermentativen Umsetzung werden Ausbeuten von 85-95 % (g g⁻¹) erreicht. Außerdem ist es möglich, enantiomerenreine Milchsäure zu erhalten^[86]. Ein großer Nachteil dieses Verfahrens ist jedoch, dass stöchiometrische Mengen Salz aufgrund der *pH*-Regulierung während des Prozesses als Abfallprodukt entstehen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass durch den Zusatz katalytischer Mengen Zinksulfat in nah- und überkritischem Wasser Kohlenhydrate teils sehr selektiv zu Milchsäure umgesetzt werden können (s. Abb. 6-3):

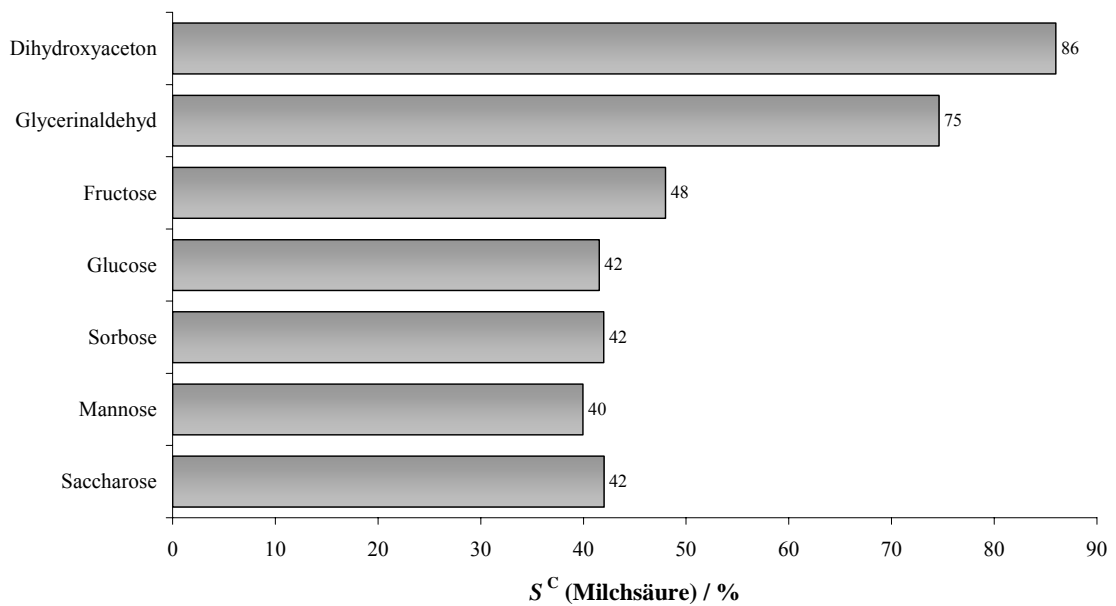


Abb. 6-3: Kohlenstoff-Selektivität bzgl. Milchsäure bei der Umsetzung von Dihydroxyaceton, Glycerinaldehyd, Fructose, Glucose, Sorbose, Mannose und Saccharose in heißem Hochdruckwasser bei 300 °C, 25 MPa, 30 s Verweilzeit und 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfatzusatz.

Der Vorteil dieses Verfahrens ist, dass keine stöchiometrischen Mengen Salz anfallen und wesentlich höhere Raum/Zeit-Ausbeuten erreicht werden. Allerdings lässt sich mit diesem Prozess keine enantiomerenreine Milchsäure herstellen.

Modellierung

Die Reaktion von Fructose bzw. Glucose zu Milchsäure stellt sich als ein komplexes Netzwerk aus Folge-, Parallel- und Gleichgewichtsreaktionen dar. Dieses Netzwerk wurde durch verschiedene chemische Modelle mathematisch abgebildet und an die experimentellen Daten angepasst (Simulation und Modelldiskriminierung). Dabei konnten Reaktionspfade identifiziert werden, welche allein durch Analyse der Reaktorausträge nicht nachweisbar waren (s. Abb. 6-4):

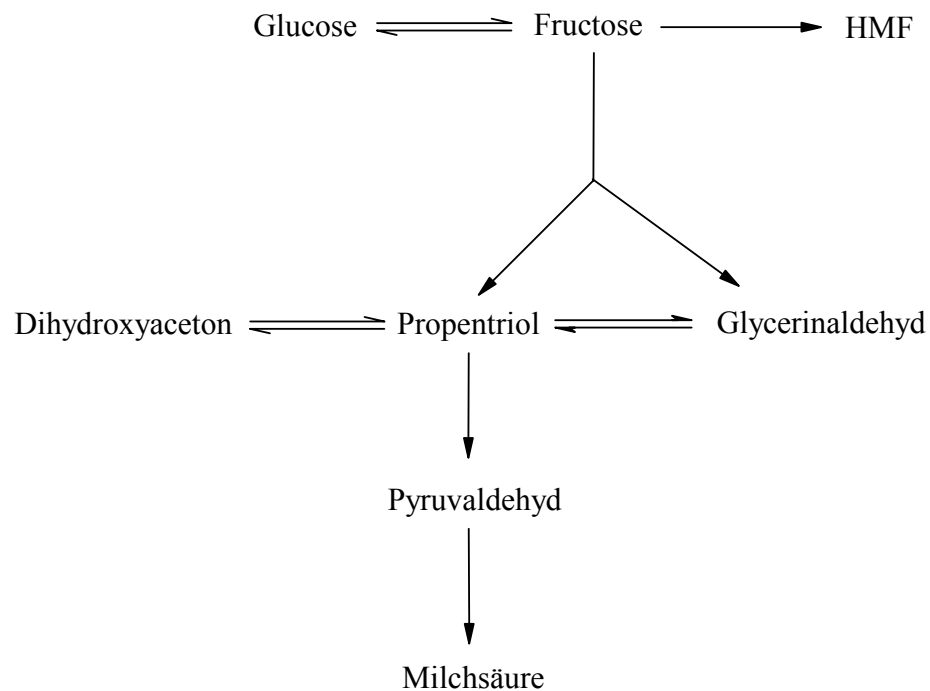


Abb. 6-4: Chemisches Modell FRC-B-1 für die Umsetzung von Fructose zu Milchsäure.

Die Wirkungsstelle des Katalysators im Reaktionsnetzwerk wurde identifiziert und ein Mechanismus dieser zinkkatalysierten Umsetzung postuliert (s. Abb. 6-5):

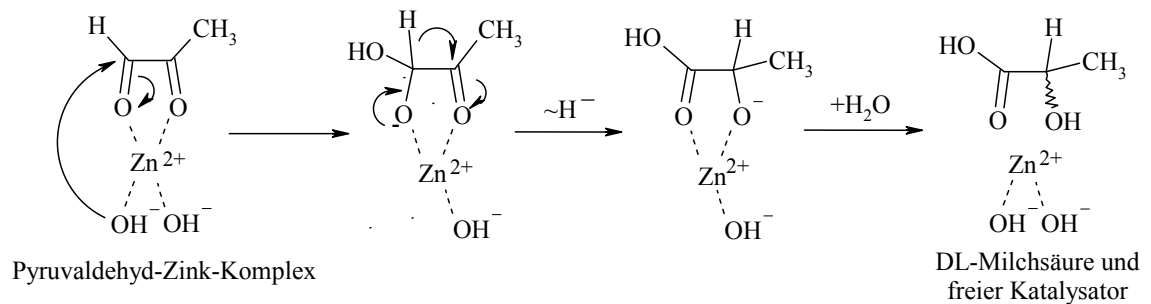


Abb. 6-5: Postulierter Mechanismus der zinkkatalysierten Umsetzung von Pyruvaldehyd zu DL-Milchsäure.

7 Literaturverzeichnis

- [1] US Bundesbüro zur Durchführung von Volkszählungen (U.S. Census Bureau) **2004**, <http://www.census.gov/ipc/www/worldpop.html>.
- [2] Europäische Kommission, *World Energy, technology and climate policy outlook - WETO - 2030* **2003**, http://world-nuclear.org/policy/weto_final_report.pdf.
- [3] K. Hiller, Future World Oil Supplies - Possibilities and Constraints, *Erdöl Erdgas Kohle* **1997**, 9, 349-352.
- [4] G. Schaub, Erdgas - Versorgung, Umwandlung und Nutzung, *Erdöl Erdgas Kohle* **1998**, 3, 136-138.
- [5] H. Schobert, C. Song, Chemicals and materials from coal in the 21st century, *Fuel* **2002**, 81, 15-32.
- [6] Report of the United Nations Conference on Environment and Development, Rio de Janeiro, 3-14 June 1992, <http://www.un.org/esa/sustdev>.
- [7] G. Brundtland, *Our Common Future*, Oxford Press, Oxford **1987**, ISBN 0-19-2822080-X.
- [8] Konferenz der Vereinten Nationen für Umwelt und Entwicklung im Juni 1992 in Rio de Janeiro - Dokumente - Agenda 21, (Hrsg.: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit), Bonn <http://www.bmu.de/files/agenda21.pdf>.
- [9] Roadmap for Biomass Technologies in the United States **2002**, <http://bioproducts-bioenergy.gov/pdfs/finalbiomassroadmap.pdf>.
- [10] GDCh-Positionspapier zum Weltgipfel für nachhaltige Entwicklung in Johannesburg, **2002**, http://www.chemie.uni-oldenburg.de/oc/metzger/publikationen/pdf/posp_joh.htm.
- [11] A. Kruse, Reaktionen in nah- und überkritischem Wasser, *NACHRICHTEN - Forschungszentrum Karlsruhe* **2001**, 33(1), 59-70.
- [12] M. Perrut, 4th World Congr. Chem. Eng. **1992**, Frankfurt a. M., 972-990.
- [13] G. M. Schneider, *Applications of Fluid Mixtures and Supercritical Solvents: A Survey in Supercritical Fluids*, Kluwer Academic Publishers **1994**, 739-759.
- [14] W.B. Streett, in Paulaitis et al (Hrsg.), *Chemical Engineering at Supercritical Fluid Conditions*, Ann Arbor Science **1983**, 3-30.
- [15] R. W Shaw et al., Supercritical water. A medium for chemistry., *Chemical & Engineering News* **1991**, 69(51), 26-39.

- [16] C. Haar, J. S. Gallagher, G. S. Kell, *NBS / NRC Steam Tables*, Hemisphere Publishing Washington DC **1984**.
- [17] W. J Lamb, G. A. Hoffman, J. Jonas, *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 6875-6880.
- [18] P. G. Jessop, W. Leitner, *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids*, Wiley-VCH Verlag Weinheim / New York **1999**.
- [19] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH-Verlag Weinheim/New York **1990**.
- [20] M. S. Khan, S. N. Rogak, Solubility of Na₂SO₄, Na₂CO₃ and their mixture in supercritical water, *J. Supercrit. Fluids* **2004**, 30, 359-373.
- [21] a) S. Angus, B. Armstrong, K. M. de Reuck (Eds.), *International Thermodynamic Table of the Fluid State-3: Carbon Dioxide*, IUPAC, Pergamon Press Oxford **1976**.
b) M. Gude, A. S. Teja, *J. Chem. Eng. Data* **1995**, 40, 345-357.
c) H. Sato, K. Watanabe, J. Sengers, J. S. Gallagher, P. G. Hill, J. Straub, W. Wagner, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1991**, 20, 1023-1044.
- [22] Y. Arai, T. Sako, Y. Takebayashi (Eds.), *Supercritical Fluids Molecular Interactions, Physical Properties, and New Applications*, Springer Verlag **2002**.
- [23] N. Eliaz, D. Mitton, Review of materials issues in supercritical water oxidation systems, *Transactions of the Indian Institute of metals* **2003**, 56(3), 305-314.
- [24] Y. Watanabe, Y. Daigo, T. Adschiri, Characteristics and a few key parameters of corrosion of alloys in supercritical water, *Transactions of the Indian Institute of metals* **2003**, 56(3), 297-304.
- [25] a) H. R. Holgate, J. W. Tester, *Combust. Sci. Tech.* **1993**, 88, 369.
b) H. R. Holgate, P. A. Webley, J. W. Tester, R. K. Helling, *Energy and Fuels* **1992**, 6, 586.
c) R. R. Steeper, S. F. Rice, I. M. Kennedy, J. D. Aiken, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 184.
d) H. R. Holgate, P. A. Webley, J. W. Tester, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32, 236.
e) J. C. Meyer, P. A. Marrone, J. W. Tester, *AIChE J.* **1995**, 41(9), 2108.
f) M. Krajnc, J. Levec, *AIChE J.* **1996**, 42, 1977.
- [26] L. T. Boock, M. T. Klein, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, 33, 2554.
- [27] C. L. Harrell, M. T. Klein, T. Adschiri, *Adv. Environ. Res.* **1997**, 1, 373.
- [28] W. S. L. Mok, M. J Antal, Productive and parasitic pathways in dilute acid-catalyzed hydrolysis of cellulose, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, 31, 94-100.

- [29] W. Henk, Untersuchungen zur Dehydratisierung von Alkoholen und zur Esterverseifung sowie zum Verhalten von anorganischen Materialien in überkritischem Wasser, *Dissertation* **2004**, Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Chemie.
- [30] M. Uematsu, E. U. Franck, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1980**, 9, 1291-1306.
- [31] B. Blumenberg, Verfahrensentwicklung heute, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1994**, 42, 480-482.
- [32] R. Semel, Verfahrensbearbeitung heute, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1997**, 45, 601-607.
- [33] Carmen e.V., Nachwachsende Rohstoffe - Überblick, <http://www.carmen-ev.de/deutsch/info/nachwach.htm>.
- [34] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 1st ed. **1997**, Vol. 4, 1876.
- [35] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 1st ed. **1997**, Vol. 4, 1856.
- [36] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th ed. **2002** (electronic release), dimethylether.
- [37] K. Jopp, Volkswagen setzt auf Kraftstoff aus Biomasse, *Volkswagen Magazin* **2003**, 1, 42-45.
- [38] C. Wülst, Gemüse im Tank, *Der Spiegel* **2004**, 40, 196-200.
- [39] ABR Agrar Bio Recycling GmbH, Projekt Wietzendorf, <http://www.abr-w.de/wietzendorf.htm>.
- [40] Centrales Agrar-Rohstoff-Marketing und Entwicklungs-Netzwerk e.V., <http://www.carmen-ev.de/dt/industrie/foerderung.html>.
- [41] Jacobsen, H., "Heterogeneous" Chemistry: Catalysts for Hydrogen production from Biomass, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1912-1914.
- [42] R. D. Cortright, R. R. Davda, J. A. Dumestic, *Nature* **2002**, 418, 964-967.
- [43] N. Boukis, A. Kruse, U. Galla, V. Diem, E. Dinjus, Biomassevergasung in überkritischem Wasser, *NACHRICHTEN - Forschungszentrum Karlsruhe* **2003**, 35(3), 99-104.
- [44] E. Henrich, Kraftstoffe aus Stroh, NRW-Fachtagung "Was tanken wir morgen?", Oberhausen, 25.-26. November 2002, **2002**, http://www.fzk.de/stellent/groups/itc-cpv/documents/published_pages/itccpv__20_90__publikationenkr.pdf.

- [45] A. Kruse, A. Gawlik, Biomass Conversion in Water at 330-410 °C and 30-50 MPa. Identification of Key Compounds for Indicating Different Chemical Reaction Pathways, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 267-279.
- [46] A. Sinag, A. Kruse, V. Schwarzkopf, Key Compounds of the Hydropyrolysis of Glucose in Supercritical Water in the Presence of K₂CO₃, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 3516-3521.
- [47] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, 5. Auflage, VCH Verlag Weinheim / New York **1997**.
- [48] B. Kamm, M. Kamm, Biobasierte Industrielle Produkte und Bioraffinerie-Systeme - Ein Weg in die industrielle Zukunft des 21. Jahrhunderts?, <http://www.tu-bs.de/institute/oekochem/ak-umweltchemie/PDF/bioraf.pdf>.
- [49] F. W. Lichtenthaler, S. Peters, Carbohydrates as green raw materials for the chemical industry, *C. R. Chimie* **2004**, 7, 65-90.
- [50] Weltzuckerproduktion für den Zeitraum 1995/96 - 1997/98, *Zuckerindustrie* (Berlin) **1998**, 123, 473.
- [51] H. Schiweck, M. Munir, K. M. Rapp, B. Schneider, M. Vogel, *Carbohydrates As Organic Raw Materials* (Ed. F.W. Lichtenthaler), VCH Weinheim / New York **1991**, 78.
- [52] L. Schuster, Saccharide: Selektive Hydrogenolyse zu Polyalkoholen, *Nachwachsende Rohstoffe: Perspektiven für die Chemie*, (Eds. M. Eggersdorfer, S. Warwel, G. Wulff), VCH-Verlag Weinheim / New York **1993**, 211-224.
- [53] B. M. Kabyemela, T. Adschiri, R. Malaluan, K. Arai, Degradation Kinetics of Dihydroxyacetone and Glyceraldehyde in Subcritical and Supercritical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 2025-2030.
- [54] B. M. Kabyemela, T. Adschiri, R. Malaluan, K. Arai, Glucose and Fructose Decomposition in Subcritical and Supercritical Water: Detailed Reaction Pathway, Mechanisms and Kinetics, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 2888-2895.
- [55] H. Schiweck, M. Murnir, K. M. Rapp, B. Schneider, M. Vogel, New Developments in the Use of Sucrose as an Industrial Bulk Chemical, *Carbohydrates as Organic Raw Materials* (Ed. F. W. Lichtenthaler), VCH-Verlag Weinheim / New York **1991**, 57-94.

- [56] K. M. Rapp, J. Daub, Herstellung und Derivatisierung von 5-Hydroxymethylfurfural, *Nachwachsende Rohstoffe: Perspektiven für die Chemie* (Eds. M. Eggersdorfer, S. Warwel, G. Wulff), VCH-Verlag Weinheim / New York **1993**, 183-196.
- [57] J. Lewkowski, Synthesis, Chemistry and Applications of 5-HMF and its derivatives, *Arkivoc* **2001** General Issue, http://www.arkat-usa.org/ark/journal/2001/I01_General/403/0113_index.asp.
- [58] J. Daub, K. M. Rapp, J. Salbeck, U. Schöberl, From Carbohydrates to Pigments, *Carbohydrates as organic Raw Materials* (Ed. F.W. Lichtenthaler), VCH-Verlag Weinheim / New York **1991**, 323-350.
- [59] P. Vinke, H. E. van Dam, H. van Bekkum, Platinum Catalyzed Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural, *New Developments in Selective Oxidation* (Eds. G. Centi, F. Trifiro), Elsevier Sci. Publ. B. V. Amsterdam **1990**, 147-158.
- [60] H. van Bekkum, Selective Carbohydrate Oxidation, *Carbohydrates as Organic Raw Materials* (Ed. F. W. Lichtenthaler), VCH-Verlag Weinheim / New York **1991**, 289-310.
- [61] P. M. Heartjes, G. J. Kok, Polycondensation Products of 2,5-Furandicarboxylic Acid, *Delft Progr. Rep.* **1974**, 1, 59.
- [62] B. F. M. Kuster, 5-Hydroxymethylfurfural. A Review Focussing on its Manufacture, *Starch/Stärke* **1990**, 42, 314-321.
- [63] T. Martin, (Episucres S.A., Erstein, FR), **1997**, *DE 19619075A1*.
- [64] G. Descoutes, Y. Queneau, *Carbohydrates as organic Raw Materials IV*; Proceedings of the fourth international Workshop (Eds. W. Praznik, A. Huber), WUV-Universitätsverlag Wien **1997**.
- [65] M. J. Antal Jr., W. S. L. Mok, G. N. Richards, Mechanism of formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde from D-fructose and sucrose, *Carbohydr. Res.* **1990**, 199, 91-109.
- [66] K. M. Rapp (Südzucker AG.), **1987**, *EP 0230250B1*; K. M. Rapp (Südzucker AG.), **1987** (23. Jul.), *DOS 3*, 601, 281.
- [67] T. El Hajj, A. Masroua, J. C. Martin, G. Descotes, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1987**, 5, 855-860.
- [68] P. Vinke, H. van Bekkum, *Proceedings 3rd Symposium on Inulin*, Wageningen, 1. March **1989**.

- [69] G. C. A. Luijkx, F. van Rantwijk, H. van Bekkum, M. J. Antal Jr., The Role of deoxyhexonic acids in the hydrothermal decarboxylation of carbohydrates, *Carbohydr. Res.* **1995**, 272, 191-202.
- [70] M. L. Mednick, The Acid-Base-Catalyzed Conversion of Aldohexose into 5-hydroxymethylfurfural, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 398-403.
- [71] W. Pigman, E. F. L. J. Anet, *The Carbohydrates*, Vol. 1A (Eds. W. Pigman, D. Horton), Academic Press New York **1972**, 165-194.
- [72] B. F. M. Kuster, H. M. G. Temmink, The Influence of pH and weak-acid anions on the dehydration of D-fructose, *Carbohydr. Res.* **1977**, 54, 185-191.
- [73] B. F. M. Kuster., H. S. van der Baan, The Influence of the initial and catalyst concentration on the dehydration of D-Fructose, *Carbohydr. Res.* **1977**, 54, 165-176.
- [74] P. M. Collins, R. J. Ferrier, *Monosaccharides*, Wiley-VCH Weinheim/New York **1995**, 144-148.
- [75] B. F. M. Kuster., The influence of water concentration on the dehydration of D-fructose, *Carbohydr. Res.* **1977**, 54, 177-183.
- [76] B. M. Kabyemala, T. Adschiri, R. Malaluan, K. Arai, Degradation Kinetics of dihydroxyacetone and glyceraldehyde in sub- and supercritical water, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 2025-2030.
- [77] T. Laue, A. Plagens, *Namen- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie*, Teubner Verlag Stuttgart **1994**, 52-54.
- [78] W. S. L. Mok, M. J. Antal, Formation Of Acrylic Acid From Lactic Acid In Supercritical Water, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 4596-4602.
- [79] C. T. Lira, P. J. McCrackin, Conversion of Lactic Acid to Acrylic Acid in near-critical water, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32, 2608-2613.
- [80] M. S. Feather, J. F. Harris, Dehydration reactions of carbohydrates, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1973**, 28, 161-224.
- [81] J. Lecomte et al, A new selective route to 5-hydroxymethylfurfural from furfural and furfural derivatives over microporous solid acidic catalysts, *Industrial Crops and Products* **1999**, 19, 235-241.
- [82] C. J. Moye, Z. S. Krzeminski, *Aust. J. Chem.* **1963**, 16, 258.

- [83] F. W. Lichtenthaler, **1989**, *Ger. Pat. Appl.*
- [84] *Römpf Lexikon der Chemie* (Hrsg. J. Falbe, M. Regitz), 5. Aufl., G. Thieme Verlag Stuttgart/New York **1995**.
- [85] J. A. van Velthuisen, Lactic Acid production and utilization, *Carbohydrates as organic raw materials III*, Int. Workshop in Wageningen, Nov 28/29 1994, VCH Weinheim/New York **1996**, 129-140
- [86] S. P. Chahal, Lactic Acid, *Ullmann's Encyclopedia Ind. Chem.*, 5th ed. **1998**, Vol. A 15, 97-105.
- [87] C.D. Skory, Lactic acid production by *Sacchromyces cerevisiae* expressing a *Rhizopus oryzae* lactate dehydrogenase gene, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **2003**, 30, 22-27.
- [88] M. Gibbs, On the Mechanism of the Chemical Formation of Lactic Acid from Glucose Studied with C¹⁴ labeled Glucose, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 3964.
- [89] B. Y. Yang; R. Montgomery, Alkaline Degradation of Glucose: effect of initial concentration of reactants, *Carbohydr. Res.* **1996**, 280, 27-45.
- [90] M. J. Antal, W. S. L. Mok, Four-carbon model compounds for the reactions of sugars in water at high temperature, *Carbohydr. Res.* **1990**, 199, 111-115.
- [91] L. Haar, J. S. Gallagher, G. S. Kell, *NBS/NRC Wasserdampfatafel*, Springer Verlag Berlin / Heidelberg / New York **1988**.
- [92] P. Krammer, Chemie unter überkritischen Bedingungen -Esterhydrolyse, Butandioldehydratisierung und Methanoxidation in überkritischem Wasser-, *Dissertation* **1999**, Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Chemie.
- [93] Supelco / Sigma-Aldrich Co., *HPLC-Problemlösungshilfe*, Firmenschrift 826 A, **1998**.
- [94] Bio-Rad Laboratories Inc., *Guide to Aminex HPLC Columns for Food, Beverage, Biotechnology and Bio-Organic Analysis* (Online Library), Hercules/CA, **1997**.
- [95] Interaction Chromatographie Inc., *Instruction Manual for ION-300 Organic Acids Column*, San Jose/CA, **1991**.
- [96] V. Meyer, *Hochleistungs-Flüssigchromatographie*, Sauerländer-Verlag AG. Aarau **1984**, 60-62.
- [97] K. K. Unger, *Handbuch der HPLC - Teil 1*, GIT-Verlag **1989**, 84-85.
- [98] H. Engelhardt, *Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie*, Springer-Verlag Berlin / Heidelberg / New York **1977**, 68-72.

- [99] T. Cronewitz, M. Munir, B. Schneider, A. Senko, Fructose, *Ullmann's Encyclopedia Ind. Chem.*, 5th ed. **1998**, Vol. A 12, 47-53.
- [100] F. W. Lichtenthaler, S. Rönninger, alpha-d-Glucopyranosyl-d-fructoses: Distribution of Furanoid and Pyranoid Tautomers in Water, Dimethyl Sulphoxide and Pyridine. Studies on Ketoses. Part 4, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1990**, 1489-1497.
- [101] J. Hirth, Verfahrensentwicklung zur Synthese von 5-Hydroxymethylfurfural und Kohlenhydratcarbonsäuren auf Basis nachwachsender Rohstoffe, *Dissertation* **2003**, Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Chemie.
- [102] F. W. Lichtenthaler, Carbohydrates, *Ullmann's Encyclopedia Ind. Chem.*, 6th Edition **2002**, 6, 237-279.
- [103] H. Vogel, persönliche Mitteilung **2003**.
- [104] R. D. Goodwin, Methanol Thermodynamic Properties From 176 to 673 K at Pressures to 700 bar, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1987**, 16, 799 – 892.
- [105] M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, *Chemische Reaktionstechnik Band II*, G. Thieme Verlag Stuttgart / NewYork **1992**.
- [106] D. Klingler, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Chemie, in Bearbeitung.
- [107] T. Asano, W. J. Le Noble, Activation and Reaction Volumes in Solution, *Chem. Rev.* **1978**, 78 (4), 407-485.
- [108] J. J. R. Fraústo da Silva, R. J. P. Williams, *The biological chemistry of the elements*, Oxford University Press **1991**, 300.
- [109] M. F. Dunn, Mechanism of Zinc Ion Catalysis in Small Molecules and Enzymes, *Structure and Bonding*, Springer Verlag Berlin **1975**, 101-102.
- [110] H. Schuler (Hrsg.), *Prozesssimulation*, VCH-Verlag Weinheim / New York **1995**.
- [111] A. Ohrenberg, Angewandte Reaktionskinetik mit MATLAB - Entwicklung einer Programmsammlung, *Dissertation* **2000**, Technische Universität Braunschweig, Gemeinsame Naturwissenschaftliche Fakultät.
- [112] E. Fitzer, W. Fritz, *Technische Chemie*, Springer Verlag Berlin / Heidelberg / New York **1995**.
- [113] E. Müller-Erlwein, *Chemische Reaktionstechnik*, Teubner-Verlag Leipzig **1998**.

- [114] H. Vogel, *Verfahrensentwicklung*, VCH-Verlag Weinheim / New York **2002**.
- [115] P. Kuzmic, Program DYNAFIT for the analysis of enzyme kinetic data: Application to HIV proteinase, *Anal. Biochem.* **1996**, 237, 260-273.
- [116] P. Kuzmic, *DynaFit Reference Manual Part I – Scripting*, BioKin Press Washington D.C. **2002**.
- [117] B. Cämmerer, B. L. Wedzicha, L. W. Kroh, Non-enzymatic browning reactions of retro-aldol degradation products of carbohydrates, *Eur. Food. Res. Technol.* **1999**, 209, 261-265.
- [118] A. Hollnagel, W. L. Kroh, Degradation of Oligosaccharides in Nonenzymatic Browning by Formation of alpha-Dicarbonyl Compounds via a "Peeling Off" Mechanism, *J. Agric. Food Chem.* **2000**, 48, 6219-6226.
- [119] M. Sarlea, Dehydratisierungskinetiken in überkritischen Fluiden, *Diplomarbeit* **2005**, Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Chemie.
- [120] A. Krämer, Heterogen katalysierte Partialoxidation in überkritischem Wasser - Die selektive Oxidation von Methanol, Methan und Propylen an Kupfer und Kupferlegierungen, *Dissertation* **1999**, Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Chemie.

8 Anhang

Abbildungsverzeichnis

Abb. 8.1-1: Berechnung des mittleren virtuellen Volumens.	181
Abb. 8.1-2: Chromatogramm einer Reaktorprobe im Lösungsmittel Aceton/Wasser.	181
Abb. 8.1-3: Chromatogramm einer Reaktorprobe im Lösungsmittel Methanol.	182
Abb. 8.1-4: Chromatogramm einer Reaktorprobe im Lösungsmittel Essigsäure.	182
Abb. 8.2-1: Arrheniusplots zur Bestimmung der Aktivierungsenergie des katalysierten und unkatalysierten Fructoseabbaus in Aceton/Wasser im Temperaturbereich von 180 bis 300 °C und 20 MPa.	191
Abb. 8.2-2: <i>S/U</i> -Diagramm des mit 3 mmol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ katalysierten Fructoseabbaus in Aceton/Wasser bei 180 °C und 20 MPa.	191
Abb. 8.2-3: Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten aus den experimentellen Daten des Fructoseabbaus in Methanol bei 150 bis 270 °, 20 MPa und 10 mmol L ⁻¹ Schwefelsäurezusatz.	197
Abb. 8.2-4: Ermittlung der Aktivierungsenergie des Fructoseabbaus in Methanol bei 150 bis 270 °, 20 MPa und 10 mmol L ⁻¹ Schwefelsäurezusatz.	198
Abb. 8.2-5: Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten aus den experimentellen Daten des Fructoseabbaus in Methanol bei 180 °, 15 bis 35 MPa und 10 mmol L ⁻¹ Schwefelsäurezusatz.	199
Abb. 8.2-6: Ermittlung des Aktivierungsvolumens des Fructoseabbaus in Methanol bei 180 °, 15 bis 35 MPa und 10 mmol L ⁻¹ Schwefelsäurezusatz.	200
Abb. 8.3-1: Gegenüberstellung der Ergebnisse der Umsetzung von Fructose in heißem Hochdruckwasser bei 280 °C, 25 MPa und 400 ppm (g g ⁻¹) Zinksulfatzusatz.	202
Abb. 8.3-2: Chromatogramm eines Reaktorausstrages nach der Umsetzung von Fructose in heißem Hochdruckwasser bei 320 °C, 25 MPa und 400 ppm (g g ⁻¹) Zinksulfatzusatz.	203
Abb. 8.3-3: Auftragung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des zinkkatalysierten Fructoseabbaus in heißem Hochdruckwasser im Temperaturbereich von 200 bis 240 °C, 25 MPa und <i>c</i> (ZnSO ₄) = 400 ppm (g g ⁻¹).	210
Abb. 8.3-4: Auftragung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des zinkkatalysierten Fructoseabbaus in heißem Hochdruckwasser im Temperaturbereich von 260 bis 300 °C, 25 MPa und <i>c</i> (ZnSO ₄) = 400 ppm (g g ⁻¹).	210
Abb. 8.3-5: Arrheniusplot zur Bestimmung der Aktivierungsenergie des zinkkatalysierten Fructoseabbaus in heißem Hochdruckwasser im Temperaturbereich von 200 bis 300 °C und 25 MPa.	211
Abb. 8.3-6: Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten aus den experimentellen Daten des Fructoseabbaus in Wasser bei 200 °, 15 bis 35 MPa und <i>c</i> (ZnSO ₄) = 400 ppm (g g ⁻¹).	221
Abb. 8.3-7: Ermittlung des Aktivierungsvolumens des Fructoseabbaus in Wasser bei 200 °, 15 bis 35 MPa und <i>c</i> (ZnSO ₄) = 400 ppm (g g ⁻¹).	222

Abb. 8.3-8: Auftragung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des zinkkatalysierten Glucoseabbaus in heißem Hochdruckwasser im Temperaturbereich von 200 bis 240 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.	228
Abb. 8.3-9: Auftragung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des zinkkatalysierten Glucoseabbaus in heißem Hochdruckwasser im Temperaturbereich von 260 bis 300 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.	229
Abb. 8.3-10: Arrheniusplot zur Bestimmung der Aktivierungsenergie des zinkkatalysierten Glucoseabbaus in heißem Hochdruckwasser im Temperaturbereich von 200 bis 300 °C und 25 MPa.	229
Abb. 8.3-11: Auftragung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des zinkkatalysierten Dihydroxyacetonabbaus in heißem Hochdruckwasser im Druckbereich von 20 bis 35 MPa bei 280 °C und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.	233
Abb. 8.3-12: Erzielte Umsätze und Ausbeuten bei der zinkkatalysierten Umsetzung von Pyruvaldehyd im Temperaturbereich von 200 bis 300 °C bei 25 MPa, 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfat und $\tau = 15 \text{ s}$.	236
Abb. 8.3-13: Auftragung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des zinkkatalysierten Pyruvaldehydabbaus in heißem Hochdruckwasser im Temperaturbereich von 200 bis 300 °C bei 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.	237
Abb. 8.3-14: Arrheniusplot zur Bestimmung der Aktivierungsenergie des zinkkatalysierten Pyruvaldehydabbaus in heißem Hochdruckwasser im Temperaturbereich von 200 bis 300 °C und 25 MPa. Die Aktivierungsenergie beträgt 58 kJ mol^{-1} , der präexponentielle Faktor $5,21 \cdot 10^4$.	237

Tabellenverzeichnis

Tab. 8.1-1: Bestimmung des Virtuellen Volumens bei 250 °C.	179
Tab. 8.1-2: Bestimmung des Virtuellen Volumens bei 300 °C.	179
Tab. 8.1-3: Virtuelles Volumen bei 200 °C ^[119] .	180
Tab. 8.1-4: Bestimmung des Virtuellen Volumens im Temperaturbereich von 200 bis 300 °C und Druckbereich von 4 bis 30 MPa.	180
Tab. 8.1-5: Zuordnung der Peaks in den verwendeten Lösungsmitteln.	183
Tab. 8.1-6: Komponenten und Parameter der HPLC-Analytik.	183
Tab. 8.2-1: Bestimmung der Dichte der Aceton/Wasser-Mischung bei 150 °C im Druckbereich von 3 bis 30 MPa.	184
Tab. 8.2-2: Bestimmung der Dichte der Aceton/Wasser-Mischung bei 180 °C im Druckbereich von 3 bis 30 MPa.	184
Tab. 8.2-3: Bestimmung der Dichte der Aceton/Wasser-Mischung bei 210 °C im Druckbereich von 3 bis 30 MPa.	185
Tab. 8.2-4: Bestimmung der Dichte der Aceton/Wasser-Mischung bei 240 °C im Druckbereich von 3 bis 30 MPa.	185

Tab. 8.2-5: Bestimmung der Dichte der Aceton/Wasser-Mischung bei 270 °C im Druckbereich von 3 bis 30 MPa.	186
Tab. 8.2-6: Bestimmung der Dichte der Aceton/Wasser-Mischung bei 300 °C im Druckbereich von 3 bis 30 MPa.	186
Tab. 8.2-7: Bestimmung der Dichte von Essigsäure bei 180 °C im Druckbereich von 3 bis 30 MPa.	187
Tab. 8.2-8: Verteilung der tautomeren Formen der Fructose in Abhängigkeit des Acetongehaltes in Aceton/Wasser-Mischungen unter Standardbedingungen.	187
Tab. 8.2-9: Verteilung der tautomeren Formen der Fructose in verschiedenen Lösungsmitteln unter Standardbedingungen.	187
Tab. 8.2-10: Analysendaten der Dehydratisierung von D-Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Aceton/Wasser bei 240 bis 300 °C, 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0 \text{ mmol L}^{-1}$.	188
Tab. 8.2-11: Analysendaten der Dehydratisierung von D-Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Aceton/Wasser bei 180 bis 300 °C, 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3 \text{ mmol L}^{-1}$.	189
Tab. 8.2-12: Analysendaten der Dehydratisierung von D-Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Aceton/Wasser bei 180 bis 300 °C, 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5 \text{ mmol L}^{-1}$.	190
Tab. 8.2-13: Kinetische Daten zur Auftragung eines Arrheniusplots zur Bestimmung der Aktivierungsenergien des katalysierten und unkatalysierten Fructoseabbaus in Aceton/Wasser.	191
Tab. 8.2-14: Analysendaten der Dehydratisierung von D-Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Aceton/Wasser bei 210 °C, $\tau = 2 \text{ s}$ und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5 \text{ mmol L}^{-1}$ im Druckbereich von 6 bis 30 MPa.	192
Tab. 8.2-15: Analysendaten der Dehydratisierung von D-Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Aceton/Wasser bei 270 °C, $\tau = 0,5 \text{ s}$ und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5 \text{ mmol L}^{-1}$ im Druckbereich von 10 bis 25 MPa.	192
Tab. 8.2-16: Analysendaten der Dehydratisierung von D-Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Aceton/Wasser bei 180 °C und 20 MPa unter Variation des Schwefelsäurezusatzes.	192
Tab. 8.2-17: Analysendaten der Dehydratisierung von D-Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Aceton/Wasser bei 180 °C, 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ unter Variation der Lösungsmittelzusammensetzung.	193
Tab. 8.2-18: Analysendaten der Dehydratisierung von D-Glucose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Aceton/Wasser bei 180 °C, 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$.	193
Tab. 8.2-19: Analysendaten der Dehydratisierung von Saccharose ($c_0 = 27,8 \text{ mmol L}^{-1}$) in Aceton/Wasser bei 180 °C, 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$.	193
Tab. 8.2-20: Analysendaten der Dehydratisierung von Inulin ($c_0 = 24,5 \text{ mmol L}^{-1}$ Gesamtzucker) in Aceton/Wasser bei 180 °C, 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$.	194
Tab. 8.2-21: Analysendaten der Dehydratisierung von Palatinose ($c_0 = 11,7 \text{ mmol L}^{-1}$) in Aceton/Wasser bei 210 °C, 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3 \text{ mmol L}^{-1}$.	194
Tab. 8.2-22: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 272 \text{ mmol L}^{-1}$) in Aceton/Wasser bei 180 °C, 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 20 \text{ mmol L}^{-1}$.	194
Tab. 8.2-23: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 22,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Methanol bei 180 °C, 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$.	194

Tab. 8.2-24: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 58,9 \text{ mmol L}^{-1}$) in Methanol bei 180°C , 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$.	195
Tab. 8.2-25: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 184,8 \text{ mmol L}^{-1}$) in Methanol bei 180°C , 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$.	195
Tab. 8.2-26: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 364,3 \text{ mmol L}^{-1}$) in Methanol bei 180°C , 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$.	195
Tab. 8.2-27: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 59,1 \text{ mmol L}^{-1}$) in Methanol bei 150°C , 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$.	196
Tab. 8.2-28: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 59,6 \text{ mmol L}^{-1}$) in Methanol bei 210°C , 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$.	196
Tab. 8.2-29: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 56,2 \text{ mmol L}^{-1}$) in Methanol bei 240°C , 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$.	196
Tab. 8.2-30: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 58,8 \text{ mmol L}^{-1}$) in Methanol bei 270°C , 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$.	197
Tab. 8.2-31: Daten zur Auftragung eines Arrheniusplots (siehe Abb. 8.2-4) zur Bestimmung der Aktivierungsenergie.	197
Tab. 8.2-32: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 59,7 \text{ mmol L}^{-1}$) in Methanol bei 180°C , 15 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$.	198
Tab. 8.2-33: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 59,7 \text{ mmol L}^{-1}$) in Methanol bei 180°C , 25 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$.	198
Tab. 8.2-34: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 59,7 \text{ mmol L}^{-1}$) in Methanol bei 180°C , 35 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$.	199
Tab. 8.2-35: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 61,9 \text{ mmol L}^{-1}$) in Methanol bei 180°C , 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0 \text{ mmol L}^{-1}$.	200
Tab. 8.2-36: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 59,2 \text{ mmol L}^{-1}$) in Methanol bei 180°C , 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5 \text{ mmol L}^{-1}$.	200
Tab. 8.2-37: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 54,6 \text{ mmol L}^{-1}$) in Methanol bei 180°C , 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 20 \text{ mmol L}^{-1}$.	201
Tab. 8.2-38: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Essigsäure bei 180°C , 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$.	201
Tab. 8.3-1: Zuordnung der Peaks aus Abb. 8.3-2.	203
Tab. 8.3-2: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose in Wasser bei 200°C , 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$. Bestimmung der Reaktionsordnung.	203
Tab. 8.3-3: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 200°C , 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.	204
Tab. 8.3-4: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 220°C , 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.	205
Tab. 8.3-5: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 240°C , 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.	206
Tab. 8.3-6: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 260°C , 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.	207

Tab. 8.3-7: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 280 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.	208
Tab. 8.3-8: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 300 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.	209
Tab. 8.3-9: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 240 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 0 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.	212
Tab. 8.3-10: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 260 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 0 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.	213
Tab. 8.3-11: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 300 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 0 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.	214
Tab. 8.3-12: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 260 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 40 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.	215
Tab. 8.3-13: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 260 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 4000 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.	216
Tab. 8.3-14: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 260 °C, 25 MPa und $c(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.	217
Tab. 8.3-15: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 280 °C, 25 MPa und $c(\text{FeSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.	218
Tab. 8.3-16: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 277,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 300 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 2000 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.	219
Tab. 8.3-17: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 555 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 300 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 4000 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.	219
Tab. 8.3-18: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 200 °C, $p = 20 \text{ MPa}$ und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.	219
Tab. 8.3-19: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 200 °C, $p = 25 \text{ MPa}$ und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.	220
Tab. 8.3-20: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 200 °C, $p = 30 \text{ MPa}$ und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.	220
Tab. 8.3-21: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 200 °C, $p = 35 \text{ MPa}$ und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.	221
Tab. 8.3-22: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 280 °C, $p = 25 \text{ MPa}$, $c(\text{MeSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$, $\tau = 30 \text{ s}$ und $U \approx 100 \%$.	222
Tab. 8.3-23: Analysendaten der Dehydratisierung von Glucose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 200 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.	223
Tab. 8.3-24: Analysendaten der Dehydratisierung von Glucose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 220 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.	224
Tab. 8.3-25: Analysendaten der Dehydratisierung von Glucose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 240 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.	225
Tab. 8.3-26: Analysendaten der Dehydratisierung von Glucose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 260 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.	226

Tab. 8.3-27: Analysendaten der Dehydratisierung von Glucose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 280 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.	227
Tab. 8.3-28: Analysendaten der Dehydratisierung von Glucose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 300 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.	228
Tab. 8.3-29: Kinetische Daten zur Auftragung eines Arrheniusplots zur Bestimmung der Aktivierungsenergie des zinkkatalysierten Glucoseabbaus in heißem Hochdruckwasser.	229
Tab. 8.3-30: Analysendaten der Dehydratisierung von Glucose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 300 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 0 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.	230
Tab. 8.3-31: Analysendaten der Dehydratisierung verschiedener Kohlenhydrate ($c_0 = 10,0 \text{ g L}^{-1}$) in Wasser bei 300 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$ und $\tau = 30 \text{ s}$, $U \approx 100 \text{ \%}$.	231
Tab. 8.3-32: Analysendaten der Umsetzung von Dihydroxyaceton ($c_0 = 111 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 200 °C, 20 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.	232
Tab. 8.3-33: Analysendaten der Umsetzung von Dihydroxyaceton ($c_0 = 111 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 200 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.	232
Tab. 8.3-34: Analysendaten der Umsetzung von Dihydroxyaceton ($c_0 = 111 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 200 °C, 30 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.	232
Tab. 8.3-35: Analysendaten der Umsetzung von Dihydroxyaceton ($c_0 = 111 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 200 °C, 35 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.	233
Tab. 8.3-36: Analysendaten der Umsetzung von Pyruvaldehyd ($c_0 = 139 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 200 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.	234
Tab. 8.3-37: Analysendaten der Umsetzung von Pyruvaldehyd ($c_0 = 139 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 220 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.	234
Tab. 8.3-38: Analysendaten der Umsetzung von Pyruvaldehyd ($c_0 = 139 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 240 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.	235
Tab. 8.3-39: Analysendaten der Umsetzung von Pyruvaldehyd ($c_0 = 139 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 260 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.	235
Tab. 8.3-40: Analysendaten der Umsetzung von Pyruvaldehyd ($c_0 = 139 \text{ mmol L}^{-1}$) in	235
Tab. 8.3-41: Analysendaten der Umsetzung von Pyruvaldehyd ($c_0 = 139 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 300 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.	236
Tab. 8.4-1: Analysendaten der Umsetzung von Dihydroxyaceton ($c_0 = 111 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 260 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$ in Reaktor 1 bzw. 4.	238
Tab. 8.4-2: Analysendaten der Umsetzung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 260 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$ in Reaktor 1.	239
Tab. 8.4-3: Analysendaten der Umsetzung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 260 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$ in Reaktor 4.	240
Tab. 8.4-4: Analysendaten der Umsetzung von Glucose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 260 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$ in Reaktor 1.	241
Tab. 8.4-5: Analysendaten der Umsetzung von Glucose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 260 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$ in Reaktor 4.	242

8.1 Messdaten und weitere Auswertungen zu Kap. 3

Mit Hilfe der Spindelpressen wird für eine vorgegebene Temperatur ein Druckbereich von 6 bis 30 MPa in Schritten von 1 MPa durchlaufen. Aus der zur Druckeinstellung benötigten Umdrehungszahl U , welche am Umdrehungszähler abgelesen wird, kann das eindosierte Wasservolumen V_0 bei 25 °C berechnet werden. Aus bekannten Literaturdaten für die Dichten $\rho_{p,T}$ von Wasser wird nun das als „virtuelles Volumen“^[90] der Zelle bezeichnete Zellvolumen berechnet (Gl. 8-1):

$$V_{\text{virtuell}} = \frac{V_0 \cdot \rho_0}{\rho_{p,T}} \quad (8-1)$$

V_{virtuell} : Virtuelles Volumen der Sichtzelle bei p und T

V_0 : über die Umdrehungszahl gemessenes, eindosiertes Wasservolumen bei 25 °C

ρ_0 : Dichte von Wasser bei 25 °C / 0,988 g cm⁻³

$\rho_{p,T}$: Literaturwerte für Wasser bei p und T / g cm⁻³

Tab. 8.1-1: Bestimmung des Virtuellen Volumens bei 250 °C.

eindos. Volumen / mL	Druck / MPa	Dichte ^[90] / g cm ⁻³	Virt. Volumen / mL
25,45	4,0	0,799	31,75
25,85	7,7	0,803	32,08
25,99	10,1	0,806	32,15
26,17	13,0	0,809	32,25
26,52	16,0	0,812	32,55
26,72	18,9	0,815	32,67
26,92	21,0	0,817	32,84
27,12	24,0	0,820	32,97
27,28	27,3	0,823	33,04
27,48	30,0	0,826	33,18

Tab. 8.1-2: Bestimmung des Virtuellen Volumens bei 300 °C.

eindos. Volumen / mL	Druck / MPa	Dichte ^[90] / g cm ⁻³	Virt. Volumen / mL
19,25	18,5	0,591	32,48
19,61	20,4	0,603	32,42
19,99	22,4	0,615	32,44
20,35	24,2	0,622	32,61
20,75	26,1	0,630	32,85
21,10	28,0	0,637	33,00
21,46	29,9	0,644	33,22

Tab. 8.1-3: Virtuelles Volumen bei 200 °C^[120].

Druck / MPa	Virt. Volumen / mL
15,0	32,30
20,0	32,50
22,0	32,59
24,0	32,67
26,0	32,72
28,0	32,77
30,0	32,82

Aus den Messwerten wurden für die verschiedenen Temperaturen Regressionsgeraden erstellt, die zur Berechnung der nachstehenden Tab. 8.1-4 dienen.

Tab. 8.1-4: Bestimmung des Virtuellen Volumens im Temperaturbereich von 200 bis 300 °C und Druckbereich von 4 bis 30 MPa.

Druck / MPa	Virt. Volumen bei 200 °C / cm ⁻³	Virt. Volumen bei 250 °C / cm ⁻³	Virt. Volumen bei 300 °C / cm ⁻³	Virt. Volumen Mittelwert / cm ⁻³
4,0	31,94	31,83	32,17	31,98
5,0	31,98	31,88	32,21	32,02
6,0	32,01	31,94	32,25	32,07
7,0	32,05	31,99	32,28	32,11
8,0	32,08	32,05	32,32	32,15
9,0	32,12	32,10	32,36	32,19
10,0	32,15	32,16	32,40	32,23
11,0	32,19	32,21	32,43	32,28
12,0	32,22	32,27	32,47	32,32
13,0	32,26	32,32	32,51	32,36
14,0	32,29	32,38	32,54	32,40
15,0	32,33	32,43	32,58	32,45
16,0	32,36	32,49	32,62	32,49
17,0	32,40	32,54	32,65	32,53
18,0	32,43	32,60	32,69	32,57
19,0	32,47	32,65	32,73	32,62
20,0	32,50	32,71	32,77	32,66
21,0	32,54	32,76	32,80	32,70
22,0	32,57	32,82	32,84	32,74
23,0	32,61	32,87	32,88	32,79
24,0	32,64	32,93	32,91	32,83
25,0	32,68	32,98	32,95	32,87
26,0	32,71	33,04	32,99	32,91
27,0	32,75	33,09	33,02	32,95
28,0	32,78	33,15	33,06	33,00
29,0	32,82	33,20	33,10	33,04
30,0	32,85	33,26	33,14	33,08

Da die Temperaturabhängigkeit des virtuellen Volumens wenig ausgeprägt ist, wird aus den Daten für das virtuelle Volumen ein Mittelwert über alle Temperaturen gebildet und lediglich die Druckabhängigkeit betrachtet. Abb. 8.1-1 zeigt die erhaltene Regressionsgerade.

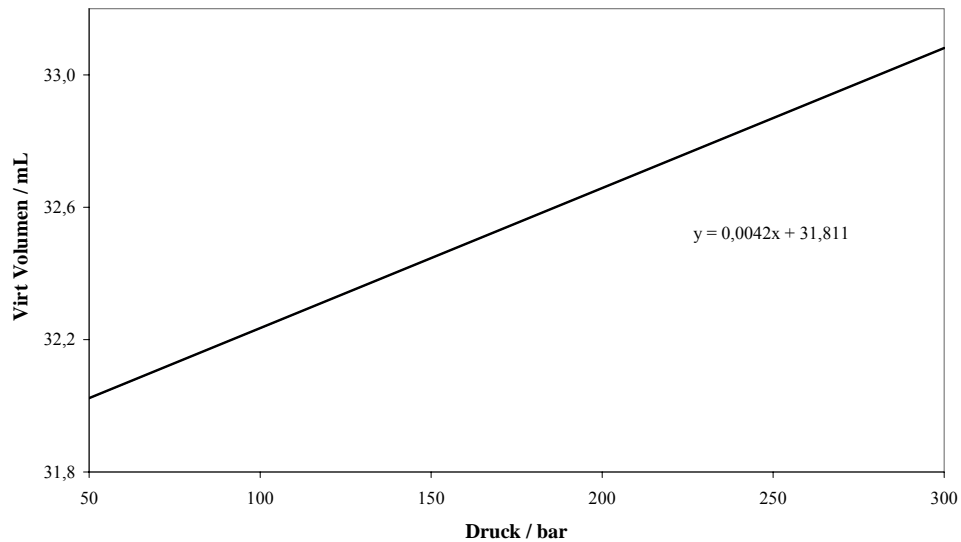


Abb. 8.1-1: Berechnung des mittleren virtuellen Volumens.

Im Folgenden sind Chromatogramme dargestellt, wie sie bei der Dehydratisierung von Fructose in verschiedenen organischen Lösungsmitteln erhalten wurden. Kritisch bei der Analyse ist, dass das in hohen Konzentrationen vorhandene organische Lösungsmittel einen sehr breiten Peak liefert und somit Peaks der Reaktanten überlagern kann und deren Analyse somit unmöglich macht. Abb. 8.1-2 zeigt ein Beispielchromatogramm einer Reaktorprobe im Lösungsmittel Aceton/Wasser, Abb. 8.1-3 im Lösungsmittel Methanol und Abb. 8.1-4 in Essigsäure.

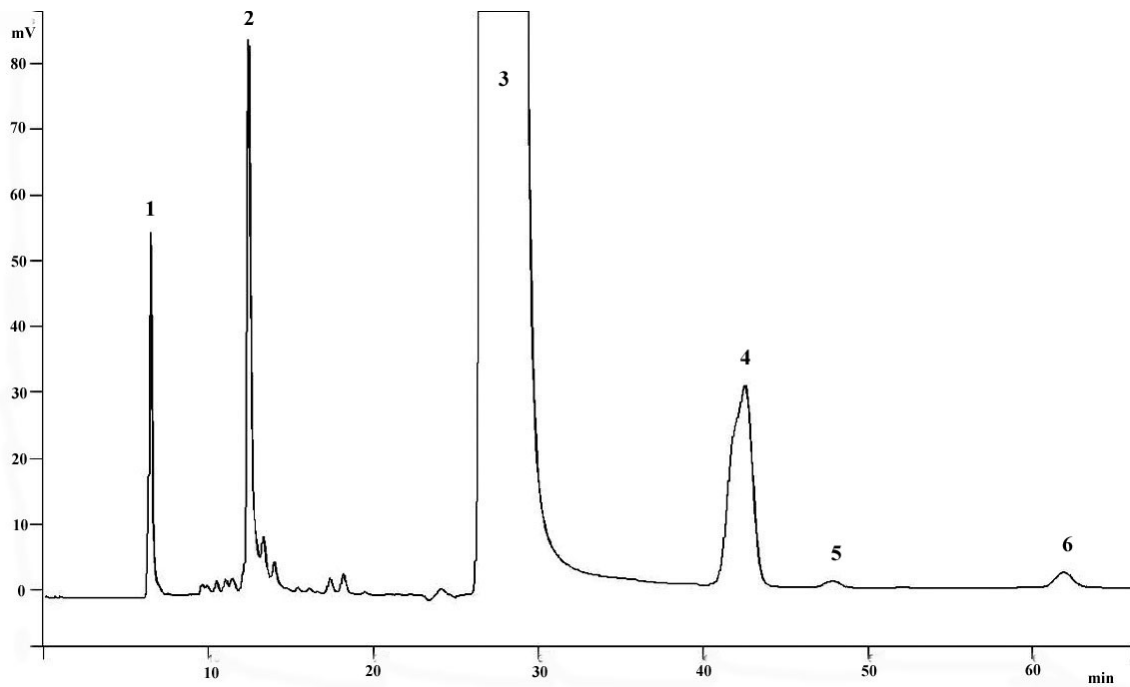


Abb. 8.1-2: Chromatogramm einer Reaktorprobe im Lösungsmittel Aceton/Wasser.

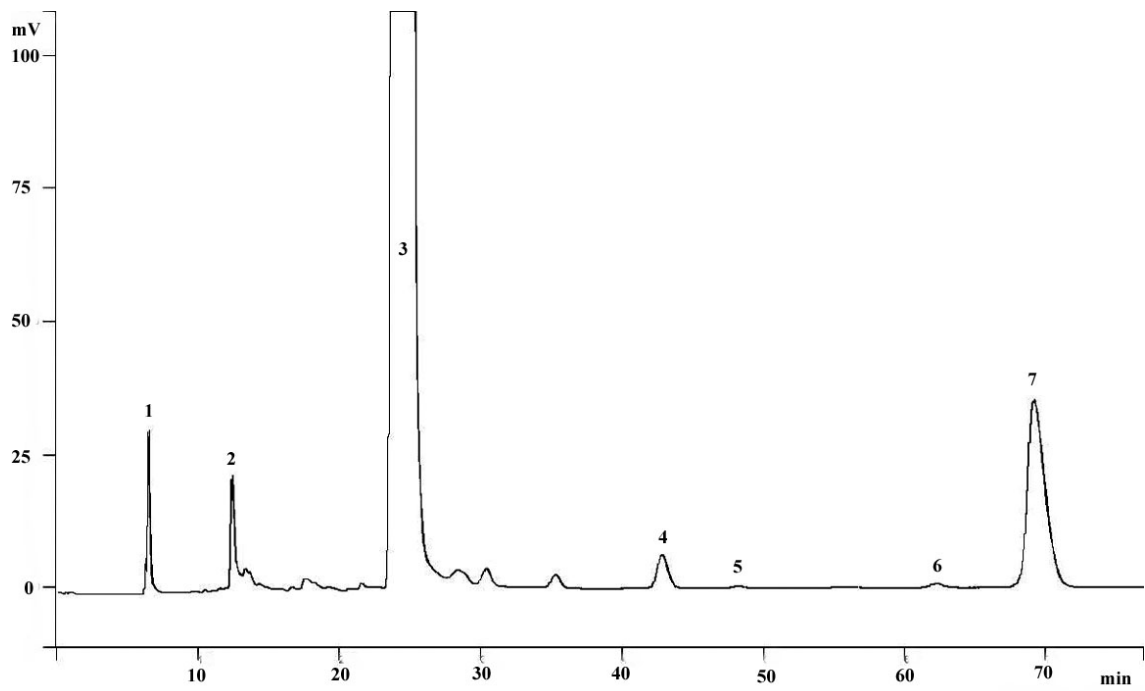


Abb. 8.1-3: Chromatogramm einer Reaktorprobe im Lösungsmittel Methanol.

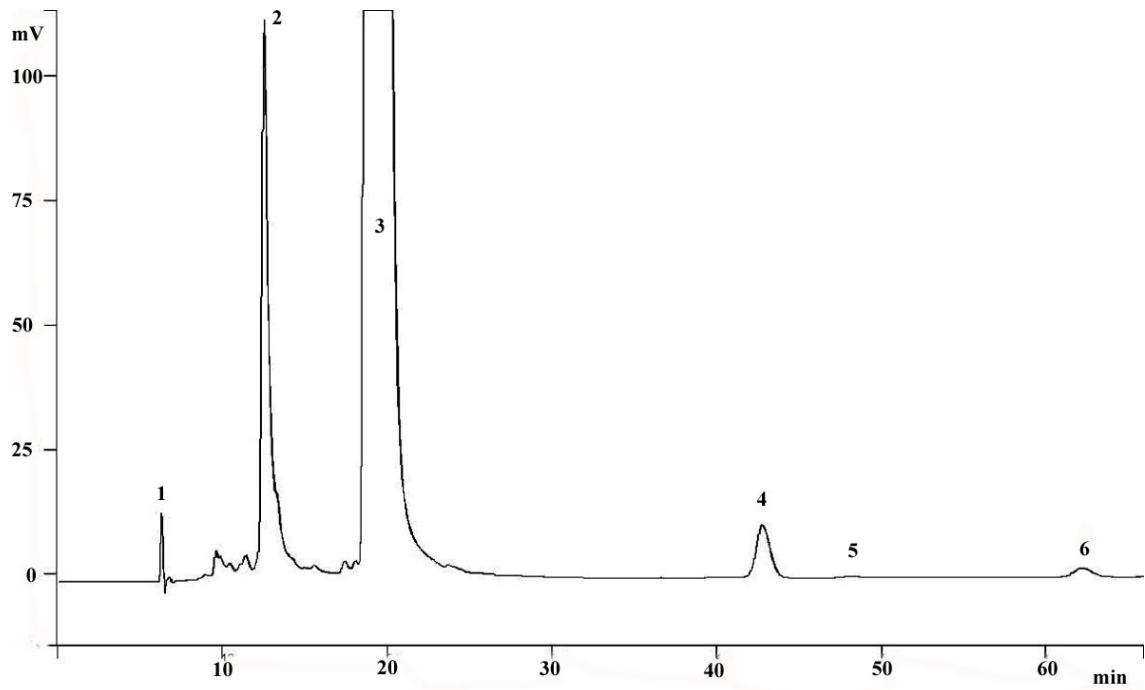


Abb. 8.1-4: Chromatogramm einer Reaktorprobe im Lösungsmittel Essigsäure.

In Tab. 8.1-5 sind die Hauptpeaks anhand ihrer Nummer folgenden Substanzen zugeordnet:

Tab. 8.1-5: Zuordnung der Peaks in den verwendeten Lösungsmitteln.

Peaknummer	Aceton/Wasser	Methanol	Essigsäure
1	SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
2	Fructose	Fructose	Fructose
3	Aceton	Methanol	Essigsäure
4	HMF-Aldolprodukt	HMF	HMF
5	?	?	?
6	Furfural	Furfural	Furfural
7	-	HMF-Ether	-

Die breiten Lösungsmittelpeaks stören die quantitative Bestimmung der wesentlichen Analyten somit nicht. Nachfolgende Tab. 8.1-6 zeigt alle Komponenten und die Parameter für das verwendete HPLC-System.

Tab. 8.1-6: Komponenten und Parameter der HPLC-Analytik.

Komponente / Parameter	Spezifikation
Methode	Ionenausschlußchromatographie
Eluent	2 mM Schwefelsäure
Pumpe	Varian ProStar 210 (isokratisch)
Fluss	0,5 ml min ⁻¹
Druck	9,1 MPa
Entgaser	Degasys DG-1210
Autosampler	SparkHolland Marathon
Injektor	Rheodyne 7010
Injektionsvolumen	20 µl
Säule	Kationenaustauschersäule in H ⁺ -Form, ION-300H, Interaction Chromatography, Inc.
Säulenofen	Aluminium-Heizblock, Eigenbau
Temperatur Säulenofen	50 °C
Detektor	Differential-Ablenkungs-Refraktometer
	Varian ProStar Model 350
Temperatur Detektor	40 °C

8.2 Messdaten und weitere Auswertungen zu Kap. 4.1

Dichtebestimmungen

Die zur Berechnung der Dichte der Aceton/Wasser-Mischung unter Reaktionsbedingungen (siehe Gl. 3-1) verwendeten Dichten von Wasser und der Aceton/Wasser-Mischung bei 25 °C und 0,1 MPa betragen für

- Wasser: 0,988 g cm⁻³
- Aceton/Wasser (90:10 L L⁻¹): 0,823 g cm⁻³.

Tab. 8.2-1: Bestimmung der Dichte der Aceton/Wasser-Mischung bei 150 °C im Druckbereich von 3 bis 30 MPa.

Druck / MPa	Eindos. Volumen / mL	Virt. Volumen / mL	Dichte / g cm ⁻³
3,10	26,36	30,98	0,700
4,80	26,59	31,01	0,706
6,75	26,83	31,05	0,711
8,88	27,05	31,09	0,716
11,00	27,27	31,14	0,721
12,90	27,50	31,18	0,726
15,50	27,78	31,23	0,732
18,50	28,05	31,29	0,738
21,26	28,28	31,34	0,742
24,25	28,52	31,40	0,747
27,10	28,75	31,46	0,752
30,35	28,98	31,52	0,756

Tab. 8.2-2: Bestimmung der Dichte der Aceton/Wasser-Mischung bei 180 °C im Druckbereich von 3 bis 30 MPa.

Druck / MPa	Eindos. Volumen / mL	Virt. Volumen / mL	Dichte / g cm ⁻³
4,55	26,65	32,00	0,685
6,37	26,92	32,08	0,691
8,09	27,19	32,15	0,696
10,00	27,48	32,23	0,702
12,00	27,78	32,32	0,707
14,00	28,03	32,40	0,712
16,10	28,32	32,49	0,717
18,20	28,55	32,58	0,721
20,15	28,75	32,66	0,724
22,00	28,94	32,74	0,728
24,00	29,14	32,82	0,731
26,00	29,33	32,90	0,733
28,10	29,53	32,99	0,736
30,00	29,69	33,07	0,739

Tab. 8.2-3: Bestimmung der Dichte der Aceton/Wasser-Mischung bei 210 °C im Druckbereich von 3 bis 30 MPa.

Druck / MPa	Eindos. Volumen / mL	Virt. Volumen / mL	Dichte / g cm ⁻³
4,00	23,01	31,98	0,592
6,00	23,59	32,06	0,605
8,00	24,08	32,15	0,616
10,00	24,51	32,23	0,626
12,00	24,89	32,32	0,634
14,00	25,23	32,40	0,641
16,00	25,55	32,48	0,647
18,00	25,83	32,57	0,653
20,00	26,11	32,65	0,658
22,00	26,37	32,74	0,663
24,00	26,61	32,82	0,667
26,10	26,85	32,91	0,671
28,10	27,08	32,99	0,675
30,00	27,29	33,07	0,679

Tab. 8.2-4: Bestimmung der Dichte der Aceton/Wasser-Mischung bei 240 °C im Druckbereich von 3 bis 30 MPa.

Druck / MPa	Eindos. Volumen / mL	Virt. Volumen / mL	Dichte / g cm ⁻³
6,70	19,40	32,09	0,497
7,30	20,15	32,12	0,516
7,80	20,51	32,14	0,525
8,20	20,72	32,16	0,530
9,00	21,15	32,19	0,541
10,00	21,55	32,23	0,550
12,00	22,27	32,32	0,567
14,00	22,81	32,40	0,579
16,00	23,32	32,48	0,591
18,00	23,77	32,57	0,601
20,00	24,14	32,65	0,608
22,10	24,51	32,74	0,616
24,00	24,85	32,82	0,623
26,05	25,16	32,91	0,629
28,00	25,45	32,99	0,635
30,00	25,73	33,07	0,640

Tab. 8.2-5: Bestimmung der Dichte der Aceton/Wasser-Mischung bei 270 °C im Druckbereich von 3 bis 30 MPa.

Druck / MPa	Eindos. Volumen / mL	Virt. Volumen / mL	Dichte / g cm ⁻³
8,90	12,72	32,18	0,325
9,13	13,58	32,19	0,347
9,31	14,37	32,20	0,367
9,51	15,07	32,21	0,385
9,83	15,67	32,22	0,400
10,10	16,23	32,24	0,414
10,43	16,69	32,25	0,426
11,09	17,29	32,28	0,441
11,65	17,84	32,30	0,454
12,24	18,25	32,33	0,465
12,77	18,78	32,35	0,478
13,60	19,24	32,38	0,489
14,35	19,64	32,41	0,498
15,12	19,97	32,45	0,506
16,10	20,36	32,49	0,516
16,90	20,65	32,52	0,523
18,00	21,10	32,57	0,533
19,15	21,47	32,62	0,542
20,00	21,77	32,65	0,549
22,00	22,29	32,74	0,560
24,00	22,73	32,82	0,570
26,00	23,11	32,90	0,578
28,00	23,48	32,99	0,586
30,00	23,79	33,07	0,592

Tab. 8.2-6: Bestimmung der Dichte der Aceton/Wasser-Mischung bei 300 °C im Druckbereich von 3 bis 30 MPa.

Druck / MPa	Eindos. Volumen / mL	Virt. Volumen / mL	Dichte / g cm ⁻³
84,3	7,43	32,17	0,190
95,0	8,74	32,21	0,223
100,0	9,47	32,23	0,242
105,4	10,34	32,25	0,264
111,0	11,42	32,28	0,291
116,6	12,35	32,30	0,315
121,4	13,26	32,32	0,337
130,2	14,60	32,36	0,371
141,5	15,88	32,41	0,403
151,2	16,74	32,45	0,424
160,0	17,43	32,48	0,441
172,2	18,17	32,53	0,460
180,0	18,56	32,57	0,469
191,0	19,09	32,61	0,482
200,0	19,47	32,65	0,491
221,0	20,21	32,74	0,508
240,0	20,84	32,82	0,523
260,0	21,35	32,90	0,534
281,0	21,84	32,99	0,545
301,0	22,27	33,08	0,554

Die zur Berechnung der Dichte von Essigsäure unter Reaktionsbedingungen (Gl. 3-1) verwendeten Dichten von Wasser und Essigsäure bei 25 °C und 0,1 MPa betragen für

- Wasser: 0,988 g cm⁻³
- Essigsäure: 1,050 g cm⁻³.

Tab. 8.2-7: Bestimmung der Dichte von Essigsäure bei 180 °C im Druckbereich von 3 bis 30 MPa.

Druck / MPa	Eindos. Volumen / mL	Virt. Volumen* / mL	Dichte / g cm ⁻³
3,4	28,02	31,21	0,943
5,6	28,23	31,24	0,949
9,9	28,56	31,31	0,958
13,5	28,83	31,36	0,965
16,9	29,13	31,41	0,974
20,2	29,38	31,46	0,980
23,4	29,59	31,51	0,986
27,2	29,83	31,57	0,992
30,0	30,02	31,61	0,997

Bestimmung der Tautomerendistribution

Tab. 8.2-8: Verteilung der tautomeren Formen der Fructose in Abhängigkeit des Acetongehaltes in Aceton/Wasser-Mischungen unter Standardbedingungen.

Acetongehalt / L L ⁻¹	alpha-pyranoid / %	alpha-furanoid / %	beta-furanoid / %	beta-pyranoid / %
10	0,4	4,5	16,5	78,6
30	0,9	6,3	18,8	74,0
50	1,6	9,1	27,0	62,3
70	2,3	10,7	29,0	58,0
90	4,4	13,6	34,0	48,0

Tab. 8.2-9: Verteilung der tautomeren Formen der Fructose in verschiedenen Lösungsmitteln unter Standardbedingungen.

Lösungsmittel	alpha-pyranoid / %	alpha-furanoid / %	beta-furanoid / %	beta-pyranoid / %
Wasser	1,7	5,5	19,9	72,9
Wasser ^[99]	2,3	5,2	20,0	72,5
Methanol	3,5	10,2	29,6	56,7
Pyridin ^[99]	5,2	10,6	30,0	54,1
Aceton/Wasser	4,4	13,6	34,0	48,0
DMSO	4,4	21,4	47,8	26,4
DMSO ^[99]	4,8	20,1	48,1	27,0

* Das virtuelle Volumen wurde neu bestimmt, da die Fenster der Sichtzelle ausgetauscht wurden.

Dehydratisierung von D-Fructose

Tab. 8.2-10: Analysendaten der Dehydratisierung von D-Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Aceton/Wasser bei 240 bis 300 °C, 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0 \text{ mmol L}^{-1}$.

Verweilzeit / s	c (Fructose) / mmol L^{-1}	c (HMF) / mmol L^{-1}	U (Fructose) / %	A^C (HMF) / %	S^C (HMF) / %
$T = 240 \text{ °C}$					
10	55,90	0,00	0,30	0,00	0,00
30	52,63	0,00	5,18	0,00	0,00
60	50,52	0,00	8,98	0,00	0,00
120	44,85	0,00	19,19	0,00	0,00
$T = 270 \text{ °C}$					
10	25,77	0,00	53,57	0,00	0,00
30	10,67	0,00	80,78	0,00	0,00
60	6,65	0,00	88,02	0,00	0,00
120	3,09	0,00	94,43	0,00	0,00
$T = 300 \text{ °C}$					
10	1,78	0,00	96,79	0,00	0,00
30	1,01	0,00	98,17	0,00	0,00
60	0,63	0,00	98,87	0,00	0,00
120	0,49	0,00	99,11	0,00	0,00

Tab. 8.2-11: Analysendaten der Dehydratisierung von D-Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Aceton/Wasser bei 180 bis 300 °C, 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3 \text{ mmol L}^{-1}$.

Verweilzeit / s	c (Fructose) / mmol L^{-1}	c (HMF) / mmol L^{-1}	U (Fructose) / %	A^C (HMF) / %	S^C (HMF) / %
$T = 180 \text{ °C}$					
2	56,41	1,39	5,01	2,34	46,78
5	50,14	3,87	13,15	6,70	50,98
10	45,15	5,58	18,66	10,05	53,85
30	28,10	16,13	49,37	29,05	58,85
60	13,93	24,05	74,91	43,33	57,84
120	5,20	34,74	90,63	62,59	69,06
$T = 210 \text{ °C}$					
0,5	53,90	2,45	6,63	4,41	66,52
1	50,44	4,08	10,91	7,35	67,39
2	43,92	7,37	20,88	13,28	63,60
5	30,17	15,99	45,65	28,81	63,10
10	22,11	20,44	60,17	36,83	61,20
30	2,77	35,68	95,00	64,29	67,67
60	0,54	37,70	99,04	67,92	68,58
120	0,57	36,91	98,96	66,50	67,19
$T = 240 \text{ °C}$					
0,5	40,15	12,78	27,66	23,03	83,26
1	31,65	13,57	42,99	24,45	56,89
2	19,04	20,71	65,69	37,31	56,79
5	5,26	30,12	90,52	54,26	59,94
10	1,76	33,44	96,82	60,25	63,25
30	0,40	33,88	99,28	61,05	61,79
60	0,33	31,20	99,41	56,20	57,52
$T = 270 \text{ °C}$					
0,5	17,08	21,05	69,23	37,92	54,77
1	8,46	25,60	84,77	46,13	54,42
2	2,22	29,09	96,01	52,40	54,58
5	1,12	29,82	97,99	53,72	54,82
10	0,45	31,54	99,19	56,82	57,28
30	0,30	29,16	99,46	52,54	52,83
$T = 300 \text{ °C}$					
0,5	2,81	27,71	94,93	49,93	52,59
1	1,02	28,55	98,16	51,44	52,41
2	0,73	28,91	98,69	52,08	52,77
5	0,78	27,89	98,60	50,25	50,97
10	0,36	28,80	99,36	51,89	52,23

Tab. 8.2-12: Analysendaten der Dehydratisierung von D-Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Aceton/Wasser bei 180 bis 300 °C, 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5 \text{ mmol L}^{-1}$.

Verweilzeit / s	c (Fructose) / mmol L^{-1}	c (HMF) / mmol L^{-1}	U (Fructose) / %	A^C (HMF) / %	S^C (HMF) / %
$T = 180 \text{ °C}$					
1	52,79	2,00	6,76	3,59	53,17
2	46,68	3,94	15,89	7,09	44,63
5	31,88	8,69	42,57	15,66	36,79
10	40,69	8,01	26,69	14,43	54,09
30	21,53	22,41	61,21	40,37	65,96
60	9,03	33,51	83,74	60,37	72,10
120	2,32	39,68	95,83	71,48	74,59
$T = 210 \text{ °C}$					
0,5	48,07	4,73	13,40	8,52	63,58
1	42,25	7,78	23,88	14,02	58,72
2	32,98	13,19	40,59	23,77	58,57
5	13,65	24,90	75,40	44,86	59,49
10	12,73	29,79	77,07	53,67	69,64
30	0,79	37,31	98,58	67,22	68,19
60	0,71	37,23	98,72	67,08	67,95
$T = 240 \text{ °C}$					
0,5	29,75	14,96	46,41	26,95	58,07
1	19,06	21,11	65,65	38,04	57,93
2	7,88	28,31	85,81	51,00	59,43
5	1,56	32,49	97,18	58,53	60,23
10	0,57	34,75	98,98	62,60	63,25
30	0,28	34,12	99,49	61,47	61,79
60	0,22	31,80	99,60	57,28	57,52
$T = 270 \text{ °C}$					
0,5	7,21	28,37	87,02	51,10	58,73
1	2,05	29,68	96,31	53,46	55,51
2	0,68	30,87	98,77	55,62	56,31
5	0,78	30,22	98,60	54,44	55,22
10	0,26	32,30	99,53	58,19	58,47
30	0,20	28,54	99,64	51,42	51,61
$T = 300 \text{ °C}$					
0,5	0,86	29,03	98,45	52,30	53,12
1	0,59	29,16	98,94	52,53	53,09
2	0,45	29,28	99,18	52,75	53,18
5	0,43	26,04	99,22	46,91	47,28
10	0,29	29,08	99,48	52,40	52,67

Tab. 8.2-13: Kinetische Daten zur Auftragung eines Arrheniusplots zur Bestimmung der Aktivierungsenergien des katalysierten und unkatalysierten Fructoseabbaus in Aceton/Wasser. Die k -Werte sind durch $\ln(1-U)$ vs τ -Auftragungen erhalten.

T / °C	$1/T$ / $10^3 \cdot K^{-1}$	$\ln k$ $c(H_2SO_4)=3 \text{ mmol L}^{-1}$	$\ln k$ $c(H_2SO_4)=5 \text{ mmol L}^{-1}$	$\ln k$ $c(H_2SO_4)=0 \text{ mmol L}^{-1}$
180	2,208	-3,558	-3,199	n.b.
210	2,070	-2,036	-1,705	n.b.
240	1,949	-0,564	-0,163	-4,804
270	1,842	0,677	1,018	-2,613
300	1,745	1,946	2,237	-0,927

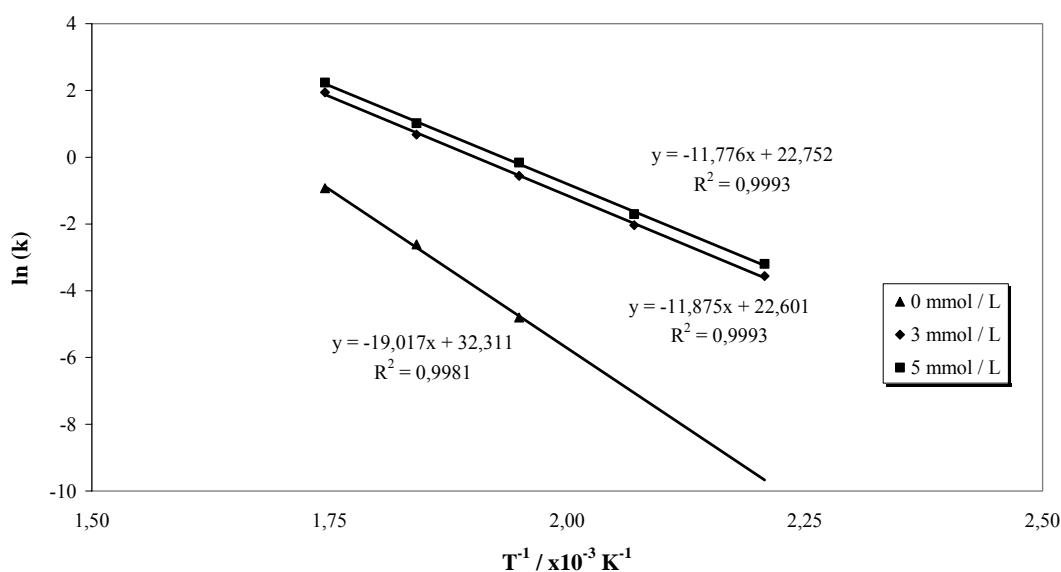


Abb. 8.2-1: Arrheniusplots zur Bestimmung der Aktivierungsenergie des katalysierten und unkatalysierten Fructoseabbaus in Aceton/Wasser im Temperaturbereich von 180 bis 300 °C und 20 MPa.

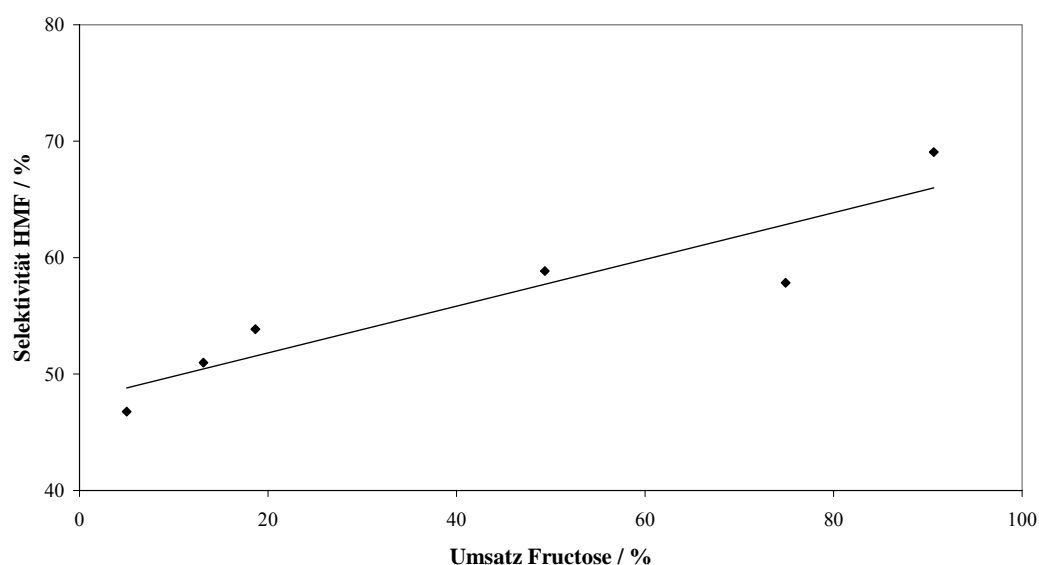


Abb. 8.2-2: S/U -Diagramm des mit $3 \text{ mmol L}^{-1} H_2SO_4$ katalysierten Fructoseabbaus in Aceton/Wasser bei 180 °C und 20 MPa.

Tab. 8.2-14: Analysendaten der Dehydratisierung von D-Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Aceton/Wasser bei 210°C , $\tau = 2 \text{ s}$ und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5 \text{ mmol L}^{-1}$ im Druckbereich von 6 bis 30 MPa.

Druck / MPa	c (Fructose) / mmol L^{-1}	c (HMF) / mmol L^{-1}	U (Fructose) / %	A^C (HMF) / %	S^C (HMF) / %
6	36,30	10,95	34,61	19,73	57,01
10	36,73	11,02	33,82	19,86	58,72
15	36,42	11,09	34,39	19,99	58,11
25	36,89	11,26	33,54	20,29	60,49
30	36,48	11,34	34,27	20,44	59,64

Tab. 8.2-15: Analysendaten der Dehydratisierung von D-Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Aceton/Wasser bei 270°C , $\tau = 0,5 \text{ s}$ und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5 \text{ mmol L}^{-1}$ im Druckbereich von 10 bis 25 MPa.

Druck / MPa	c (Fructose) / mmol L^{-1}	c (HMF) / mmol L^{-1}	U (Fructose) / %	A^C (HMF) / %	S^C (HMF) / %
10	7,69	28,08	86,15	50,58	58,72
15	9,63	26,37	82,66	47,51	57,48
20	9,90	25,99	82,16	46,83	57,00
25	10,01	25,91	81,97	46,67	56,94

Tab. 8.2-16: Analysendaten der Dehydratisierung von D-Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Aceton/Wasser bei 180°C und 20 MPa unter Variation des Schwefelsäurezusatzes.

	Verweilzeit / s	c (Fructose) / mmol L^{-1}	c (HMF) / mmol L^{-1}	U (Fructose) / %	A^C (HMF) / %	S^C (HMF) / %
$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3 \text{ mmol L}^{-1}$						
	10	45,15	5,58	18,66	10,05	53,85
	30	28,10	16,13	49,37	29,05	58,85
	60	13,93	24,05	74,91	43,33	57,84
	120	5,20	34,74	90,63	62,59	69,06
$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5 \text{ mmol L}^{-1}$						
	10	40,69	8,01	26,69	14,43	54,09
	30	21,53	22,41	61,21	40,37	65,96
	60	9,03	33,51	83,74	60,37	72,10
	120	2,32	39,68	95,83	71,48	74,59
$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$						
	10	32,16	12,15	42,07	21,90	52,05
	30	13,00	30,40	76,58	54,78	71,53
	60	3,84	39,98	93,08	72,03	77,38
	120	0,90	42,24	98,38	76,09	77,35
$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 20 \text{ mmol L}^{-1}$						
	10	22,29	20,91	59,83	37,67	62,96
	30	4,56	39,75	91,78	71,62	78,03
	60	0,81	42,92	98,54	77,33	78,48
	120	0,47	41,33	99,15	74,46	75,09
$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 50 \text{ mmol L}^{-1}$						
	10	20,84	22,63	62,45	40,77	65,28
	30	3,57	40,19	93,56	72,40	77,38
	60	0,60	42,88	98,92	77,25	78,09
	120	0,41	41,34	99,26	74,48	75,03

Tab. 8.2-17: Analysendaten der Dehydratisierung von D-Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Aceton/Wasser bei 180 °C, 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ unter Variation der Lösungsmittelzusammensetzung.

Verweilzeit / s	c (Fructose) / mmol L^{-1}	c (HMF) / mmol L^{-1}	U (Fructose) / %	A^C (HMF) / %	S^C (HMF) / %
10 Vol.-% Aceton					
60	39,94	4,13	28,04	7,45	26,56
120	33,72	7,96	39,25	14,34	36,54
180	28,98	10,55	47,79	19,01	39,79
300	22,24	14,67	59,93	26,42	44,09
600	12,37	18,84	77,71	33,95	43,68
30 Vol.-% Aceton					
60	40,89	6,28	26,32	11,31	42,97
120	34,04	10,69	38,67	19,26	49,80
180	28,36	14,21	48,90	25,60	52,35
300	20,01	18,83	63,95	33,92	53,03
600	10,19	23,54	81,64	42,40	51,94
50 Vol.-% Aceton					
60	38,20	9,18	31,18	16,54	53,05
120	29,76	15,17	46,38	27,33	58,92
180	23,46	19,14	57,73	34,49	59,74
300	16,88	22,34	69,58	40,24	57,83
600	6,96	27,54	87,47	49,62	56,73
70 Vol.-% Aceton					
30	44,94	6,39	19,04	11,52	60,51
60	32,25	15,09	41,89	27,19	64,89
120	18,74	22,39	66,24	40,35	60,91
180	12,17	24,50	78,07	44,13	56,53
300	7,57	23,30	86,36	41,98	48,61
90 Vol.-% Aceton					
10	32,16	12,15	42,07	21,90	52,05
30	13,00	30,40	76,58	54,78	71,53
60	3,84	39,98	93,08	72,03	77,38
120	0,90	42,24	98,38	76,09	77,35

Tab. 8.2-18: Analysendaten der Dehydratisierung von D-Glucose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Aceton/Wasser bei 180 °C, 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$.

Verweilzeit / s	c (Fructose) / mmol L^{-1}	c (HMF) / mmol L^{-1}	U (Fructose) / %	A^C (HMF) / %	S^C (HMF) / %
60	15,24	12,68	72,55	22,84	31,48
180	4,30	24,32	92,26	43,81	47,48
300	1,44	26,21	97,41	47,22	48,48
600	0,85	24,98	98,47	45,00	45,70

Tab. 8.2-19: Analysendaten der Dehydratisierung von Saccharose ($c_0 = 27,8 \text{ mmol L}^{-1}$) in Aceton/Wasser bei 180 °C, 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$.

Verweilzeit / s	c (Fructose + Glucose) / mmol L^{-1}	c (HMF) / mmol L^{-1}	U (Fructose + Glucose) / %	A^C (HMF) / %	S^C (HMF) / %
60	3,85	12,63	86,13	45,49	52,82
180	1,05	15,80	96,22	56,93	59,17
300	0,56	15,94	97,98	57,44	58,63
600	0,30	15,24	98,93	54,93	55,52

Tab. 8.2-20: Analysendaten der Dehydratisierung von Inulin ($c_0 = 24,5 \text{ mmol L}^{-1}$ Gesamtzucker) in Aceton/Wasser bei 180 °C, 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$.

Verweilzeit / s	c (Fructose + Glucose) / mmol L^{-1}	c (HMF) / mmol L^{-1}	U (Fructose + Glucose) / %	A^C (HMF) / %	S^C (HMF) / %
60	8,39	11,96	65,77	48,83	74,25
180	3,00	16,75	87,75	68,36	77,90
300	1,13	18,24	95,40	74,45	78,04
600	0,73	17,66	97,01	72,07	74,29

Tab. 8.2-21: Analysendaten der Dehydratisierung von Palatinose ($c_0 = 11,7 \text{ mmol L}^{-1}$) in Aceton/Wasser bei 210 °C, 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3 \text{ mmol L}^{-1}$.

Verweilzeit / s	c (Palatinose) / mmol L^{-1}	c (Glucose) / mmol L^{-1}	c (Fructose) / mmol L^{-1}	c (GMF) / mmol L^{-1}	c (HMF) / mmol L^{-1}
1	8,00	1,59	1,37		
2	5,09	2,81	2,34	1,11	0,38
5	1,99	5,24	3,75	1,52	2,33
10	0,75	4,49	2,40	0,98	2,60
30	0,00	4,57	0,66	0,00	5,94
60		4,29	0,14		7,21
120		3,82	0,23		8,59

Tab. 8.2-22: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 272 \text{ mmol L}^{-1}$) in Aceton/Wasser bei 180 °C, 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 20 \text{ mmol L}^{-1}$.

Verweilzeit / s	c (Fructose) / mmol L^{-1}	c (HMF) / mmol L^{-1}	U (Fructose) / %	A^C (HMF) / %	S^C (HMF) / %
10	166,23	50,58	38,88	18,60	47,83
30	81,51	137,92	70,03	50,71	72,41
60	28,66	189,72	89,46	69,75	77,97
120	6,15	205,10	97,74	75,41	77,16

Tab. 8.2-23: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 22,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Methanol bei 180 °C, 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$.

τ / s	c (FRC) / mmol L^{-1}	c (HMF) / mmol L^{-1}	c (MMF) / mmol L^{-1}	U (FRC) / %	A^C (HMF) / %	A^C (MMF) / %	S^C (HMF) / %	S^C (MMF) / %
0,5	16,79	0,60	0,16	19,38	2,86	0,75	14,78	3,86
1	15,48	0,99	0,24	25,66	4,74	1,17	18,48	4,57
2	13,25	1,77	0,86	36,38	8,51	4,14	23,40	11,39
5	8,71	2,16	3,44	58,15	10,37	16,50	17,83	28,38
10	5,74	1,77	7,07	72,45	8,52	33,94	11,76	46,85
30	1,46	1,24	17,14	93,51	5,49	76,16	5,87	81,44
60	0,28	0,45	16,37	98,76	1,98	72,75	2,01	73,66
120	0,31	0,42	7,22	98,63	1,85	32,08	1,87	32,52

Tab. 8.2-24: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 58,9 \text{ mmol L}^{-1}$) in Methanol bei 180°C , 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$.

τ / s	c (FRC) / mmol L^{-1}	c (HMF) / mmol L^{-1}	c (MMF) / mmol L^{-1}	U (FRC) / %	A^C (HMF) / %	A^C (MMF) / %	S^C (HMF) / %	S^C (MMF) / %
0,5	43,82	3,46	0,46	25,56	5,87	0,78	22,98	3,03
1	39,91	5,45	1,16	32,21	9,26	1,97	28,74	6,13
2	33,82	8,83	3,49	42,55	14,99	5,92	35,23	13,92
5	21,99	12,44	13,50	62,65	21,14	22,93	33,74	36,60
10	13,24	10,26	24,00	77,51	17,43	40,77	22,48	52,60
30	3,77	4,01	38,73	93,59	6,81	65,79	7,28	70,29
60	0,47	1,03	37,32	99,20	1,76	63,40	1,77	63,91
120	0,79	0,95	27,33	98,66	1,61	46,42	1,63	47,05

Tab. 8.2-25: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 184,8 \text{ mmol L}^{-1}$) in Methanol bei 180°C , 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$.

τ / s	c (FRC) / mmol L^{-1}	c (HMF) / mmol L^{-1}	c (MMF) / mmol L^{-1}	U (FRU) / %	A^C (HMF) / %	A^C (MMF) / %	S^C (HMF) / %	S^C (MMF) / %
0,5	138,87	8,39	0,69	24,85	4,54	0,37	18,27	1,50
1	122,50	14,85	2,32	33,71	8,03	1,26	23,83	3,72
2	106,12	25,84	7,99	42,58	13,99	4,32	32,85	10,16
5	68,65	36,15	30,26	62,85	19,56	16,38	31,12	26,06
10	41,28	35,94	56,43	77,66	19,45	30,54	25,04	39,32
30	6,37	9,50	113,38	96,56	5,14	61,35	5,32	63,54
60	1,71	4,50	115,38	99,07	2,43	62,44	2,46	63,02
120	1,08	3,02	87,33	99,41	1,63	47,26	1,64	47,54

Tab. 8.2-26: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 364,3 \text{ mmol L}^{-1}$) in Methanol bei 180°C , 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$.

τ / s	c (FRC) / mmol L^{-1}	c (HMF) / mmol L^{-1}	c (MMF) / mmol L^{-1}	U (FRC) / %	A^C (HMF) / %	A^C (MMF) / %	S^C (HMF) / %	S^C (MMF) / %
0,5	138,87	8,39	0,69	24,85	4,54	0,37	18,27	1,50
1	122,50	14,85	2,32	33,71	8,03	1,26	23,83	3,72
2	106,12	25,84	7,99	42,58	13,99	4,32	32,85	10,16
5	68,65	36,15	30,26	62,85	19,56	16,38	31,12	26,06
10	41,28	35,94	56,43	77,66	19,45	30,54	25,04	39,32
30	6,37	9,50	113,38	96,56	5,14	61,35	5,32	63,54
60	1,71	4,50	115,38	99,07	2,43	62,44	2,46	63,02
120	1,08	3,02	87,33	99,41	1,63	47,26	1,64	47,54

Tab. 8.2-27: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 59,1 \text{ mmol L}^{-1}$) in Methanol bei 150 °C, 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$.

τ / s	c (FRC) / mmol L^{-1}	c (HMF) / mmol L^{-1}	c (MMF) / mmol L^{-1}	U (FRC) / %	A^C (HMF) / %	A^C (MMF) / %	S^C (HMF) / %	S^C (MMF) / %
0,5	52,78	0,42	0,02	10,62	0,70	0,03	6,62	0,30
1	50,15	0,76	0,04	15,07	1,28	0,06	8,51	0,40
2	46,66	1,53	0,23	20,99	2,58	0,38	12,31	1,83
5	42,28	3,47	0,86	28,39	5,88	1,46	20,72	5,12
10	37,54	5,42	2,31	36,44	9,18	3,91	25,20	10,72
30	32,65	8,11	5,84	44,70	13,73	9,89	30,71	22,11
60	23,36	8,65	14,75	60,44	14,65	24,97	24,24	41,32
120	13,27	6,44	26,53	77,52	10,90	44,92	14,06	57,95

Tab. 8.2-28: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 59,6 \text{ mmol L}^{-1}$) in Methanol bei 210 °C, 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$.

τ / s	c (FRC) / mmol L^{-1}	c (HMF) / mmol L^{-1}	c (MMF) / mmol L^{-1}	U (FRC) / %	A^C (HMF) / %	A^C (MMF) / %	S^C (HMF) / %	S^C (MMF) / %
0,5	30,76	11,81	5,96	48,35	19,82	10,01	41,00	20,71
1	21,36	14,20	12,90	64,15	23,83	21,66	37,15	33,77
2	9,77	12,98	25,83	83,60	21,79	43,36	26,06	51,86
5	1,26	3,34	41,16	97,89	5,60	69,09	5,72	70,58
10	1,40	1,40	36,92	97,65	2,35	61,98	2,41	63,47
30	0,22	0,92	37,12	99,62	1,54	62,32	1,54	62,55
60	0,42	1,04	31,25	99,29	1,75	52,47	1,76	52,84
120	0,44	1,28	23,19	99,26	2,16	38,93	2,17	39,22

Tab. 8.2-29: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 56,2 \text{ mmol L}^{-1}$) in Methanol bei 240 °C, 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$.

τ / s	c (FRC) / mmol L^{-1}	c (HMF) / mmol L^{-1}	c (MMF) / mmol L^{-1}	U (FRC) / %	A^C (HMF) / %	A^C (MMF) / %	S^C (HMF) / %	S^C (MMF) / %
0,5	11,96	16,15	21,28	78,08	29,60	39,01	37,91	49,96
1	3,78	11,10	34,14	93,07	20,35	62,58	21,86	67,23
2	0,38	3,69	42,35	99,30	6,77	77,64	6,82	78,18
5	0,00	0,99	37,96	100,00	1,82	69,58	1,82	69,58
10	1,38	1,35	28,22	97,47	2,47	51,73	2,53	53,07
30	0,00	1,71	11,73	100,00	3,05	20,86	3,05	20,86
60	0,00	1,52	4,06	100,00	2,71	7,22	2,71	7,22
120	0,00	1,09	1,22	100,00	1,93	2,17	1,93	2,17

Tab. 8.2-30: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 58,8 \text{ mmol L}^{-1}$) in Methanol bei $270 \text{ }^\circ\text{C}$, 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$.

τ / s	c (FRC) / mmol L^{-1}	c (HMF) / mmol L^{-1}	c (MMF) / mmol L^{-1}	U (FRC) / %	A^C (HMF) / %	A^C (MMF) / %	S^C (HMF) / %	S^C (MMF) / %
0,4	1,11	6,95	38,53	98,11	11,82	65,48	12,05	66,74
0,9	0,19	2,88	42,23	99,68	4,89	71,78	4,90	72,01
1,8	0,00	1,01	40,21	100,00	1,72	68,34	1,72	68,34
4,4	0,00	1,10	32,26	100,00	1,88	54,82	1,88	54,82
8,8	0,28	1,54	23,66	99,52	2,62	40,21	2,63	40,40
13,3	0,00	1,52	9,83	100,00	2,59	16,70	2,59	16,70
26,5	0,00	1,09	4,04	100,00	1,85	6,86	1,85	6,86
53	0,00	0,58	1,43	100,00	0,99	2,43	0,99	2,43
106,1	0,00	0,27	0,73	100,00	0,47	1,24	0,47	1,24
159,1	0,41	0,39	1,26	99,30	0,67	2,14	0,67	2,16

Mit den Daten aus Tab. 8.2-26 bis Tab. 8.2-30 lassen sich Geschwindigkeitskonstanten grafisch bestimmen, wie aus Abb. 8.2-3 zu entnehmen ist.

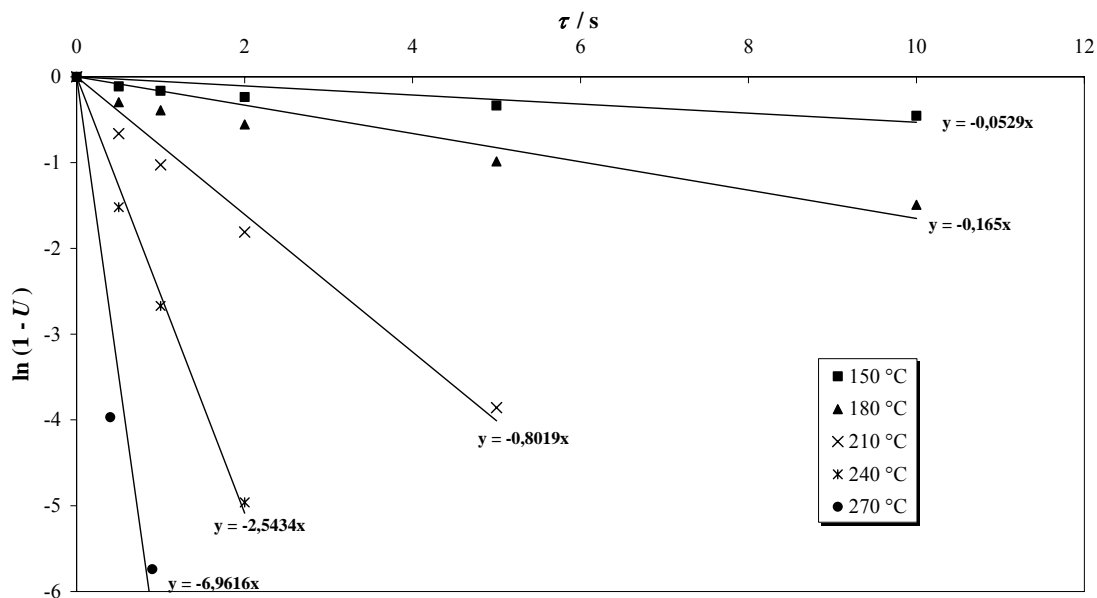


Abb. 8.2-3: Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten aus den experimentellen Daten des Fructoseabbaus in Methanol bei 150 bis $270 \text{ }^\circ\text{C}$, 20 MPa und 10 mmol L^{-1} Schwefelsäurezusatz.

Tab. 8.2-31: Daten zur Auftragung eines Arrheniusplots (siehe Abb. 8.2-4) zur Bestimmung der Aktivierungsenergie.

$T / ^\circ\text{C}$	T / K	T^{-1} / K^{-1}	k	$\ln k$
150	423,15	0,0023632	0,0529	-2,93935
180	453,15	0,0022068	0,1650	-1,80181
210	483,15	0,0020698	0,8019	-0,22077
240	513,15	0,0019487	2,5434	0,93350
270	543,15	0,0018411	6,9616	1,94041

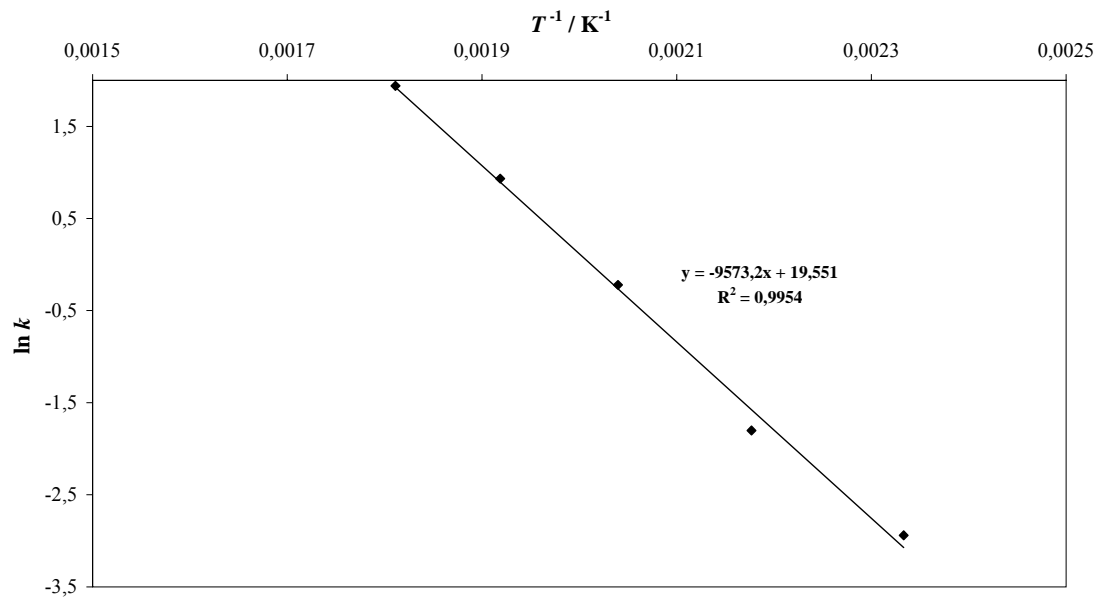


Abb. 8.2-4: Ermittlung der Aktivierungsenergie des Fructoseabbaus in Methanol bei 150 bis 270 °, 20 MPa und 10 mmol L⁻¹ Schwefelsäurezusatz.

Tab. 8.2-32: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 59,7$ mmol L⁻¹) in Methanol bei 180 °C, 15 MPa und c (H₂SO₄) = 10 mmol L⁻¹.

τ / s	c (FRC) / mmol L ⁻¹	c (HMF) / mmol L ⁻¹	c (MMF) / mmol L ⁻¹	U (FRC) / %	A^C (HMF) / %	A^C (MMF) / %	S^C (HMF) / %	S^C (MMF) / %
0,5	44,59	3,14	0,32	22,76	5,45	0,55	23,93	2,42
1	40,37	5,60	1,06	30,07	9,71	1,84	32,28	6,13
2	34,73	9,36	3,53	39,84	16,21	6,11	40,69	15,34
5	21,58	12,44	13,93	62,61	21,55	24,13	34,41	38,53
10	11,17	9,70	26,99	80,66	16,81	46,75	20,84	57,96
30	3,34	3,59	39,70	94,41	6,01	66,45	6,37	70,38
60	0,36	0,90	36,46	99,40	1,51	61,04	1,52	61,40
120	0,32	0,97	26,06	99,46	1,63	43,62	1,64	43,86

Tab. 8.2-33: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 59,7$ mmol L⁻¹) in Methanol bei 180 °C, 25 MPa und c (H₂SO₄) = 10 mmol L⁻¹.

τ / s	c (FRC) / mmol L ⁻¹	c (HMF) / mmol L ⁻¹	c (MMF) / mmol L ⁻¹	U (FRC) / %	A^C (HMF) / %	A^C (MMF) / %	S^C (HMF) / %	S^C (MMF) / %
0,5	44,51	2,94	0,30	22,89	5,10	0,51	22,28	2,24
1	40,91	5,31	1,01	29,13	9,20	1,75	31,57	6,02
2	35,12	8,87	3,49	39,17	15,36	6,05	39,20	15,44
5	22,21	11,54	13,84	61,52	19,99	23,98	32,49	38,97
10	12,21	8,80	27,23	78,86	15,25	47,16	19,34	59,81
30	2,84	2,83	39,06	95,24	4,74	65,38	4,97	68,65
60	0,36	0,89	34,59	99,40	1,49	57,90	1,50	58,25
120	0,73	1,06	21,04	98,78	1,77	35,22	1,79	35,66

Tab. 8.2-34: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 59,7 \text{ mmol L}^{-1}$) in Methanol bei 180°C , 35 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$.

τ / s	$c(\text{FRC})$ / mmol L^{-1}	$c(\text{HMF})$ / mmol L^{-1}	$c(\text{MMF})$ / mmol L^{-1}	$U(\text{FRC})$ / %	$A^c(\text{HMF})$ / %	$A^c(\text{MMF})$ / %	$S^c(\text{HMF})$ / %	$S^c(\text{MMF})$ / %
0,5	44,39	2,91	0,32	23,11	5,04	0,55	21,80	2,37
1	40,77	5,18	1,03	29,38	8,97	1,79	30,53	6,09
2	34,82	8,63	3,75	39,68	14,96	6,49	37,69	16,35
5	21,97	10,97	14,94	61,93	19,01	25,88	30,69	41,79
10	11,52	7,70	28,39	80,04	13,34	49,18	16,67	61,44
30	2,79	2,61	38,87	95,33	4,37	65,06	4,59	68,25
60	0,30	0,89	32,64	99,50	1,49	54,64	1,49	54,92
120	0,21	1,05	19,97	99,64	1,76	33,43	1,76	33,55

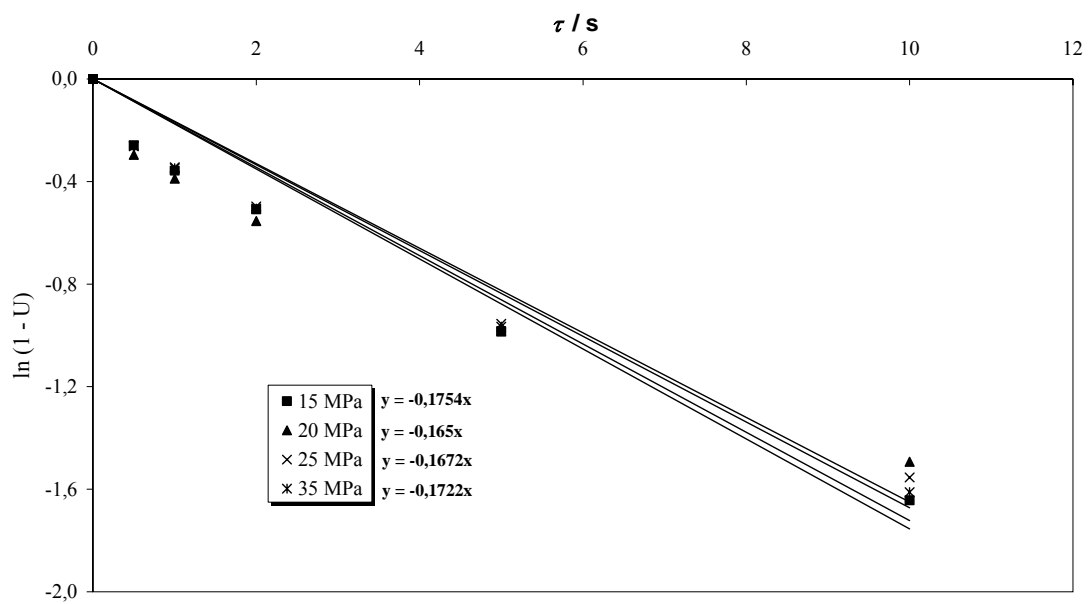


Abb. 8.2-5: Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten aus den experimentellen Daten des Fructoseabbaus in Methanol bei 180° , 15 bis 35 MPa und 10 mmol L^{-1} Schwefelsäurezusatz.

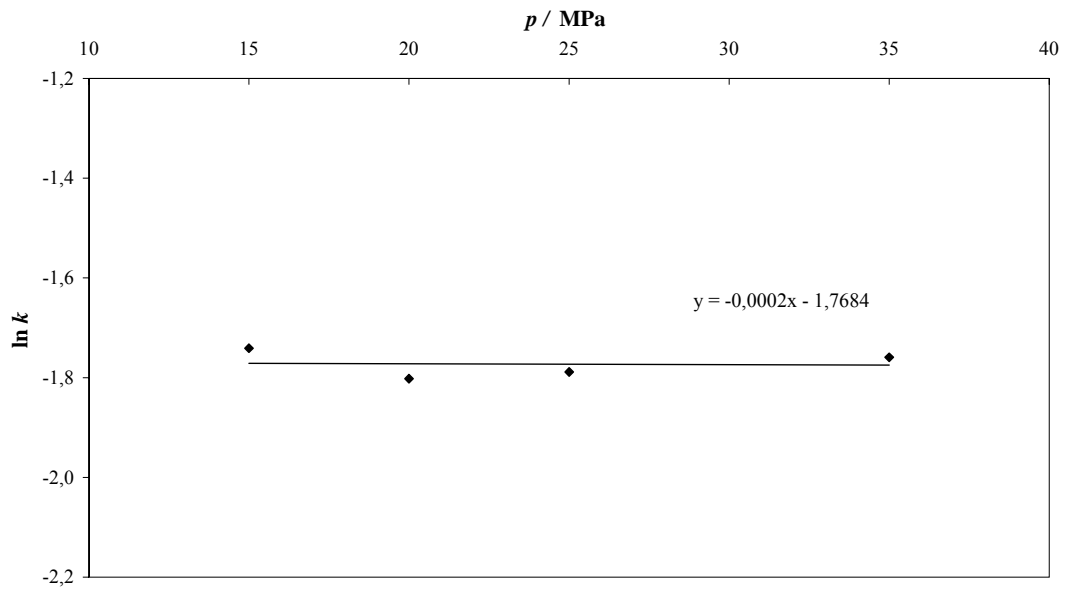


Abb. 8.2-6: Ermittlung des Aktivierungsvolumens des Fructoseabbaus in Methanol bei 180 °, 15 bis 35 MPa und 10 mmol L⁻¹ Schwefelsäurezusatz. Das Aktivierungsvolumen beträgt -0,75 cm³ mol⁻¹.

Tab. 8.2-35: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 61,9$ mmol L⁻¹) in Methanol bei 180 °C, 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0$ mmol L⁻¹.

τ / s	c (FRC) / mmol L ⁻¹	c (HMF) / mmol L ⁻¹	c (MMF) / mmol L ⁻¹	U (FRC) / %	A^C (HMF) / %	A^C (MMF) / %	S^C (HMF) / %	S^C (MMF) / %
30	59,49	0,00	0,00	3,90	0,00	0,00	0,00	0,00
60	58,46	0,00	0,00	5,56	0,00	0,00	0,00	0,00
120	56,45	0,00	0,00	8,80	0,00	0,00	0,00	0,00

Tab. 8.2-36: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 59,2$ mmol L⁻¹) in Methanol bei 180 °C, 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5$ mmol L⁻¹.

τ / s	c (FRC) / mmol L ⁻¹	c (HMF) / mmol L ⁻¹	c (MMF) / mmol L ⁻¹	U (FRC) / %	A^C (HMF) / %	A^C (MMF) / %	S^C (HMF) / %	S^C (MMF) / %
0,5	48,06	1,99	0,01	18,93	3,35	0,28	17,70	1,47
1	44,88	3,54	0,56	24,30	5,98	0,94	24,60	3,87
2	39,71	6,07	1,94	33,01	10,23	3,28	31,00	9,94
5	38,73	5,49	1,63	34,67	9,26	2,74	26,71	7,92
10	33,29	8,34	5,43	43,84	14,07	9,17	32,09	20,91
30	1,67	1,72	38,92	97,17	2,91	65,82	2,99	67,74
60	0,21	0,92	32,36	99,64	1,55	54,74	1,56	54,94
120	0,79	1,94	22,43	98,66	3,28	37,93	3,32	38,45

Tab. 8.2-37: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 54,6 \text{ mmol L}^{-1}$) in Methanol bei 180°C , 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 20 \text{ mmol L}^{-1}$.

τ / s	c (FRC) / mmol L^{-1}	c (HMF) / mmol L^{-1}	c (MMF) / mmol L^{-1}	U (FRC) / %	A^C (HMF) / %	A^C (MMF) / %	S^C (HMF) / %	S^C (MMF) / %
0,5	38,55	7,74	0,42	26,71	7,10	0,72	26,59	2,69
1	30,69	15,45	1,42	34,12	13,22	2,43	38,75	7,13
2	16,12	12,75	4,71	47,55	21,79	8,05	45,83	16,93
5	9,79	13,00	8,14	54,95	23,79	14,89	43,29	27,11
10	6,98	13,27	22,88	70,26	24,29	28,45	34,57	40,50
30	0,87	10,23	31,19	98,40	18,73	57,09	19,04	58,02
60	0,00	0,86	35,04	100,00	1,57	64,14	1,57	64,14
120	0,00	0,99	24,24	100,00	1,81	44,36	1,81	44,36

Tab. 8.2-38: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Essigsäure bei 180°C , 20 MPa und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$.

τ / s	c (FRC) / mmol L^{-1}	c (HMF) / mmol L^{-1}	c (AMF) / mmol L^{-1}	U (FRC) / %	A^C (HMF) / %	A^C (AMF) / %	S^C (HMF) / %	S^C (AMF) / %
15	4,07	4,35	13,49	92,65	7,84	34,98	8,46	37,76
30	1,89	3,00	15,17	96,48	5,41	28,63	5,60	30,90
60	1,61	1,82	15,89	97,02	3,27	27,33	3,37	29,49
120	1,29	1,42	19,42	98,01	2,56	24,30	2,62	26,23

8.3 Messdaten und weitere Auswertungen zu Kap. 4.2

Zu Beginn der Versuchsreihen wurden die von Hirth publizierten Resultate^[100] bezüglich der Herstellung von Milchsäure aus Fructose im nahkritischen Wasser unter Einfluss von Zinksulfat überprüft. Abb. 8.3-1 zeigt den Umsatz und die Milchsäureausbeute der Umsetzung von Fructose in heißem Hochdruckwasser bei 280 °C, 25 MPa und 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfatzusatz.

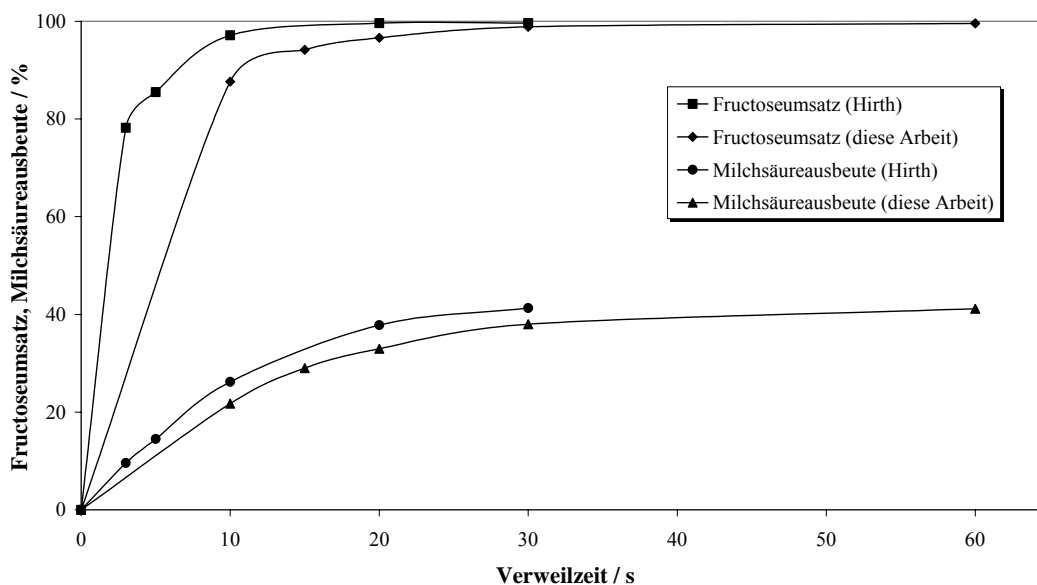


Abb. 8.3-1: Gegenüberstellung der Ergebnisse der Umsetzung von Fructose in heißem Hochdruckwasser bei 280 °C, 25 MPa und 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfatzusatz.

Wie zu erkennen ist, liegen beide Messreihen recht nah beieinander, die Ergebnisse konnten somit nachvollzogen werden. Die Kurven sind lediglich zu höheren Verweilzeiten verschoben, die erreichten Umsatzgrade und Milchsäureausbeuten sind jedoch identisch. Um sicherzustellen, dass das gebildete Produkt tatsächlich Milchsäure ist, wurden NMR-Analysen durchgeführt. Zuerst wurde eine Probe reiner Milchsäure untersucht, um weitere Spektren leichter auswerten zu können. Die Auswertung dieses Spektrums liefert folgende Ergebnisse:

^1H (H_2O , 500 MHz, Wasserunterdrückung) δ ppm: 4,36 (q, 1H), 1,43 (d, 3H).

Als nächstes wurde eine Reaktorprobe vermessen. Diese zeigte Signale bei folgenden Verschiebungen:

^1H (H_2O , 500 MHz, Wasserunterdrückung) δ ppm: 4,36 (m, 1H), 1,43 (d, 3H).

Eine mit Milchsäure versetzte Reaktorprobe lieferte eine Erhöhung der Intensität der vorher beobachteten Signale:

^1H (H_2O , 500 MHz, Wasserunterdrückung) δ ppm: 4,36 (m, 1H), 1,43 (d, 3H).

Damit konnte eindeutig bestimmt werden, dass Milchsäure unter diesen Reaktionsbedingungen gebildet wird.

Abb. 8.3-2 zeigt beispielhaft ein Chromatogramm eines Reaktorausstrages nach der Umsetzung von Fructose in heißem Hochdruckwasser

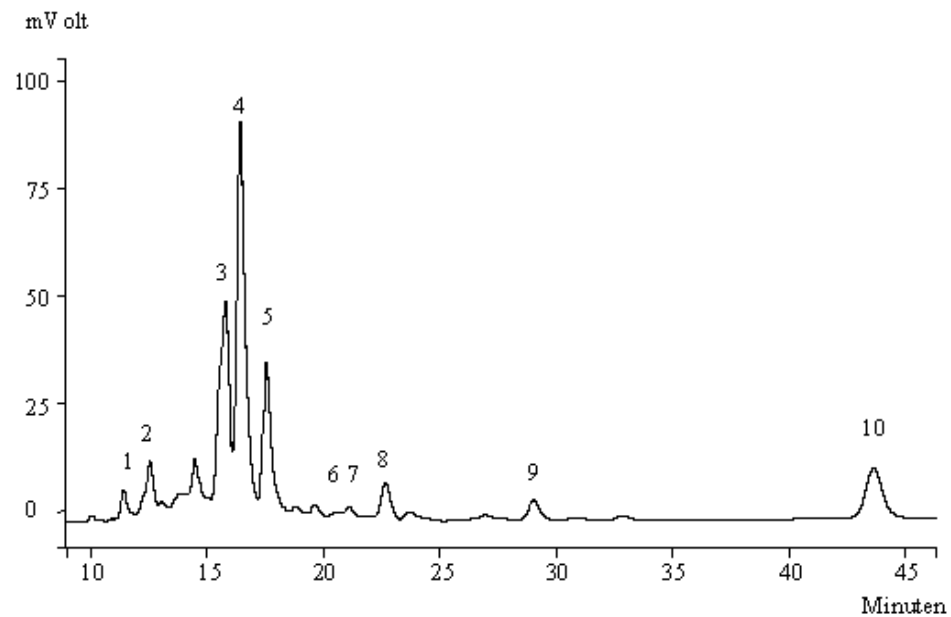


Abb. 8.3-2: Chromatogramm eines Reaktorausstrages nach der Umsetzung von Fructose in heißem Hochdruckwasser bei 320 °C, 25 MPa und 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfatzusatz.

Die Zuordnung der Peaks erfolgt in Tab. 8.3-1.

Tab. 8.3-1: Zuordnung der Peaks aus Abb. 8.3-2.

Peak-Nr.	Substanz	Retentionszeit /min
1	Glucose	11,366
2	Fructose	12,502
3	Pyruvaldehyd	15,740
4	Milchsäure	16,399
5	Dihydroxyaceton	17,554
6	Propionsäure	23,430
7	Acrylsäure	24,940
8	nicht identifiziert	22,599
9	nicht identifiziert	28,969
10	HMF	43,426

Tab. 8.3-2: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose in Wasser bei 200 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm } (\text{g g}^{-1})$. Bestimmung der Reaktionsordnung.

Verweilzeit /s	$c_0(\text{Fructose}) = 5,55 \text{ mmol L}^{-1}$	$c_0(\text{Fructose}) = 27,75 \text{ mmol L}^{-1}$	$c_0(\text{Fructose}) = 277,53 \text{ mmol L}^{-1}$	$c_0(\text{Fructose}) = 555,06 \text{ mmol L}^{-1}$
10	4,61	22,94	231,05	454,54
15	3,91	20,63	223,76	453,64
20	3,52	19,51	220,34	430,20
30	3,19	18,05	197,83	436,52
60	4,24	13,45	152,46	302,67

Tab. 8.3-3: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 200 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.

Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}	U / %	A^c / %	S^c / %
10	Fructose	49,9	10,09		
	Milchsäure	0,0		0,00	0,00
	Dihydroxyaceton	1,8		1,62	16,05
	HMF	0,0		0,00	0,00
	Glucose	1,2		2,23	22,09
	Glycerinaldehyd	0,6		0,53	5,25
	Furfural	0,0		0,00	0,00
30	Fructose	45,4	18,21		
	Milchsäure	0,7		0,66	3,63
	Dihydroxyaceton	3,8		3,43	18,81
	HMF	0,3		0,46	2,51
	Glucose	2,5		4,44	24,39
	Glycerinaldehyd	0,6		0,57	3,13
	Furfural	0,0		0,00	0,00
60	Fructose	40,3	27,38		
	Milchsäure	1,6		1,41	5,15
	Dihydroxyaceton	4,9		4,40	16,07
	HMF	0,6		1,16	4,23
	Glucose	3,3		5,97	21,81
	Glycerinaldehyd	0,6		0,57	2,08
	Furfural	0,0		0,00	0,00
120	Fructose	35,1	36,79		
	Milchsäure	3,1		2,76	7,50
	Dihydroxyaceton	5,6		5,00	13,59
	HMF	1,6		2,83	7,69
	Glucose	4,3		7,70	20,93
	Glycerinaldehyd	0,6		0,59	1,59
	Furfural	0,0		0,00	0,00
180	Fructose	30,3	45,37		
	Milchsäure	4,2		3,83	8,43
	Dihydroxyaceton	5,4		4,86	10,70
	HMF	2,4		4,39	9,67
	Glucose	4,6		8,29	18,27
	Glycerinaldehyd	0,6		0,59	1,29
	Furfural	0,0		0,00	0,00

Tab. 8.3-4: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 220 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.

Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}	U / %	A^C / %	S^C / %
10	Fructose	43,2	22,24		
	Milchsäure	0,9		0,83	3,73
	Dihydroxyacetone	5,8		5,24	23,54
	HMF	0,0		0,00	0,00
	Glucose	3,0		5,42	24,35
	Glycerinaldehyd	1,0		0,89	4,00
	Furfural	0,0		0,00	0,00
30	Fructose	34,3	38,24		
	Milchsäure	3,1		2,79	7,28
	Dihydroxyacetone	8,7		7,87	20,57
	HMF	0,8		1,40	3,66
	Glucose	4,7		8,44	22,06
	Glycerinaldehyd	1,0		0,93	2,42
	Furfural	0,0		0,00	0,00
60	Fructose	26,8	51,79		
	Milchsäure	6,1		5,53	10,68
	Dihydroxyacetone	9,1		8,24	15,90
	HMF	2,2		3,94	7,61
	Glucose	5,4		9,69	18,70
	Glycerinaldehyd	1,1		1,00	1,93
	Furfural	0,0		0,00	0,00
120	Fructose	18,0	67,58%		
	Milchsäure	10,6		9,56	14,15
	Dihydroxyacetone	7,4		6,70	9,92
	HMF	4,8		8,64	12,79
	Glucose	5,3		9,56	14,15
	Glycerinaldehyd	1,0		0,91	1,34
	Furfural	0,0		0,00	0,00
180	Fructose	12,8	76,92%		
	Milchsäure	14,5		13,07	16,99
	Dihydroxyacetone	6,2		5,60	7,28
	HMF	6,8		12,32	16,01
	Glucose	4,9		8,85	11,50
	Glycerinaldehyd	1,1		1,01	1,31
	Furfural	0,6		0,89	1,16

Tab. 8.3-5: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 240 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.

Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}	U / %	A^C / %	S^C / %
10	Fructose	31,3	43,63		
	Milchsäure	3,5		3,12	7,15
	Dihydroxyaceton	12,5		11,31	25,91
	HMF	0,6		1,01	2,31
	Glucose	5,0		9,02	20,68
	Glycerinaldehyd	1,5		1,38	3,15
	Furfural	0,0		0,00	0,00
30	Fructose	18,4	66,79		
	Milchsäure	9,6		8,67	12,98
	Dihydroxyaceton	26,2		23,61	35,35
	HMF	2,5		4,58	6,86
	Glucose	5,1		9,15	13,69
	Glycerinaldehyd	1,5		1,37	2,04
	Furfural	0,0		0,00	0,00%
60	Fructose	10,7	80,71		
	Milchsäure	17,8		16,05	19,88
	Dihydroxyaceton	10,7		9,60	11,89
	HMF	5,5		9,84	12,20
	Glucose	4,2		7,60	9,42
	Glycerinaldehyd	1,3		1,22	1,51
	Furfural	0,7		1,09	1,36
120	Fructose	4,3	92,27		
	Milchsäure	25,1		22,66	24,55
	Dihydroxyaceton	9,5		8,53	9,24
	HMF	8,5		15,29	16,57
	Glucose	2,6		4,72	5,11
	Glycerinaldehyd	2,2		1,99	2,16
	Furfural	0,9		1,37	1,48
180	Fructose	2,0	96,41		
	Milchsäure	27,8		25,02	25,95
	Dihydroxyaceton	16,8		15,16	15,72
	HMF	9,4		16,87	17,49
	Glucose	1,6		2,83	2,93
	Glycerinaldehyd	2,2		1,96	2,03
	Furfural	1,0		1,45	1,51

Tab. 8.3-6: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 260 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1})$.

Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}	U / %	A^C / %	S^C / %
10	Fructose	19,9	64,22		
	Milchsäure	9,8		8,86	13,79
	Dihydroxyaceton	19,8		17,86	27,81
	HMF	1,6		2,83	4,41
	Glucose	5,1		9,26	14,42
	Glycerinaldehyd	2,3		2,05	3,19
	Furfural	0,0		0,00	0,00
20	Fructose	10,1	81,79		
	Milchsäure	18,5		16,66	20,37
	Dihydroxyaceton	17,1		15,41	18,84
	HMF	3,6		6,51	7,96
	Glucose	3,6		6,56	8,02
	Glycerinaldehyd	3,1		2,79	3,41
	Furfural	0,7		1,03	1,25
30	Fructose	6,1	89,07		
	Milchsäure	24,9		22,39	25,14
	Dihydroxyaceton	13,4		12,08	13,56
	HMF	5,4		9,71	10,90
	Glucose	2,7		4,84	5,43
	Glycerinaldehyd	2,8		2,48	2,78
	Furfural	1,1		1,58	1,77
60	Fructose	1,5	97,38		
	Milchsäure	34,1		30,72	31,54
	Dihydroxyaceton	9,6		8,68	8,91
	HMF	7,1		12,88	13,23
	Glucose	1,0		1,81	1,85
	Glycerinaldehyd	2,0		1,83	1,87
	Furfural	1,2		1,73	1,78
120	Fructose	0,4	99,33		
	Milchsäure	37,8		34,02	34,25
	Dihydroxyaceton	12,7		11,41	11,48
	HMF	7,3		13,22	13,31
	Glucose	0,3		0,59	0,59
	Glycerinaldehyd	1,8		1,62	1,63
	Furfural	1,3		1,95	1,97

Tab. 8.3-7: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 280 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.

Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}	U / %	A^C / %	S^C / %
10	Fructose	6,9	87,64		
	Milchsäure	24,6		22,13	25,24
	Dihydroxyaceton	29,7		26,76	30,54
	HMF	2,8		5,10	5,82
	Glucose	2,3		4,19	4,78
	Glycerinaldehyd	3,8		3,40	3,88
	Furfural	0,0		0,00	0,00
15	Fructose	3,3	94,14		
	Milchsäure	32,2		29,02	30,83
	Dihydroxyaceton	24,0		21,61	22,95
	HMF	4,1		7,35	7,80
	Glucose	1,4		2,52	2,67
	Glycerinaldehyd	3,2		2,88	3,06
	Furfural	0,5		0,78	0,83
20	Fructose	1,9	96,63		
	Milchsäure	36,6		32,97	34,12
	Dihydroxyaceton	18,9		17,01	17,60
	HMF	4,7		8,40	8,69
	Glucose	1,0		1,77	1,83
	Glycerinaldehyd	2,8		2,51	2,59
	Furfural	1,2		1,82	1,89
30	Fructose	0,6	98,87		
	Milchsäure	42,2		37,98	38,42
	Dihydroxyaceton	15,4		13,85	14,01
	HMF	5,2		9,42	9,53
	Glucose	0,5		0,85	0,86
	Glycerinaldehyd	2,3		2,06	2,08
	Furfural	1,4		2,09	2,11
60	Fructose	0,2	99,57		
	Milchsäure	45,7		41,18	41,35
	Dihydroxyaceton	10,2		9,19	9,23
	HMF	5,2		9,37	9,41
	Glucose	0,1		0,18	0,18
	Glycerinaldehyd	1,8		1,63	1,64
	Furfural	1,2		1,82	1,83
120	Fructose	0,2	99,60		
	Milchsäure	46,1		41,56	41,72
	Dihydroxyaceton	1,8		1,60	1,61
	HMF	3,7		6,73	6,76
	Glucose	0,1		0,19	0,19
	Glycerinaldehyd	1,3		1,18	1,18
	Furfural	1,3		2,00	2,01

Tab. 8.3-8: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 300 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.

Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}	U / %	A^C / %	S^C / %
10	Fructose	0,7	98,65		
	Milchsäure	40,3		36,26	36,76
	Dihydroxyaceton	10,8		9,72	9,85
	HMF	4,1		7,47	7,57
	Glucose	0,6		1,01	1,02
	Glycerinaldehyd	2,4		2,19	2,22
	Furfural	1,4		2,17	2,20
20	Fructose	0,3	99,49		
	Milchsäure	48,3		43,48	43,71
	Dihydroxyaceton	3,4		3,05	3,06
	HMF	3,8		6,89	6,93
	Glucose	0,2		0,45	0,45
	Glycerinaldehyd	1,6		1,42	1,42
	Furfural	1,5		2,19	2,20
30	Fructose	0,3	99,51	0,49	
	Milchsäure	49,0		44,14	44,36
	Dihydroxyaceton	2,2		2,00	2,01
	HMF	3,4		6,10	6,13
	Glucose	0,2		0,38	0,38
	Glycerinaldehyd	1,3		1,17	1,17
	Furfural	1,2		1,85	1,86
60	Fructose	0,2	99,61		
	Milchsäure	49,9		44,99	45,16
	Dihydroxyaceton	1,5		1,32	1,32
	HMF	2,5		4,47	4,49
	Glucose	0,1		0,18	0,18
	Glycerinaldehyd	1,0		0,91	0,91
	Furfural	1,2		1,84	1,84
120	Fructose	0,2	99,60		
	Milchsäure	51,8		46,69	46,87
	Dihydroxyaceton	8,5		7,66	7,69
	HMF	1,7		2,99	3,01
	Glucose	0,0		0,00	0,00
	Glycerinaldehyd	1,0		0,93	0,93
	Furfural	1,1		1,68	1,69

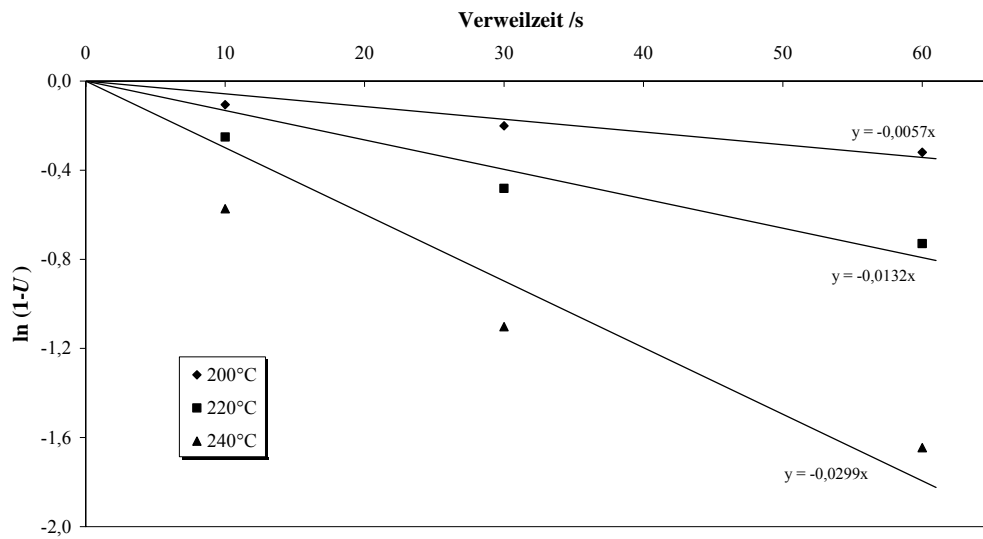


Abb. 8.3-3: Auftragung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des zinkkatalysierten Fructoseabbaus in heißem Hochdruckwasser im Temperaturbereich von 200 bis 240 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.

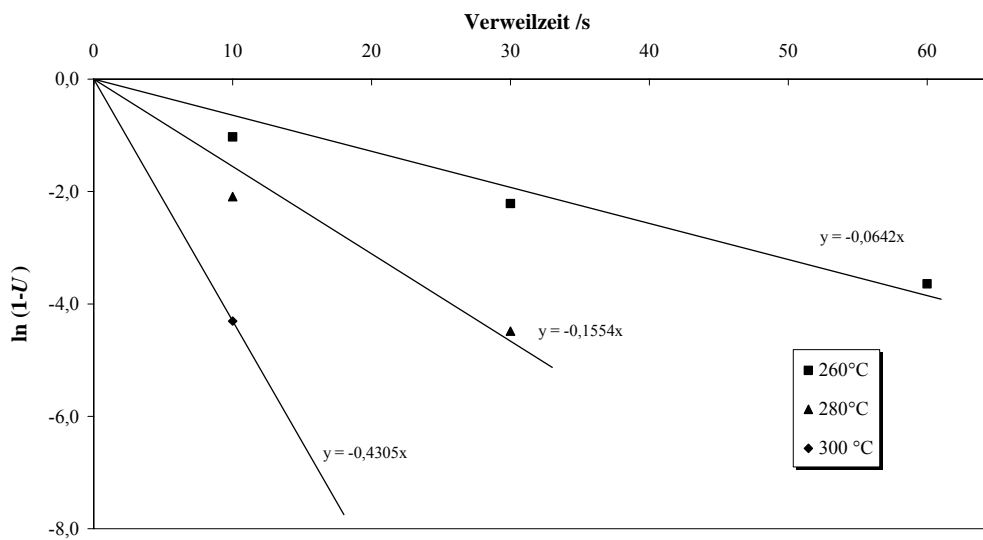


Abb. 8.3-4: Auftragung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des zinkkatalysierten Fructoseabbaus in heißem Hochdruckwasser im Temperaturbereich von 260 bis 300 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.

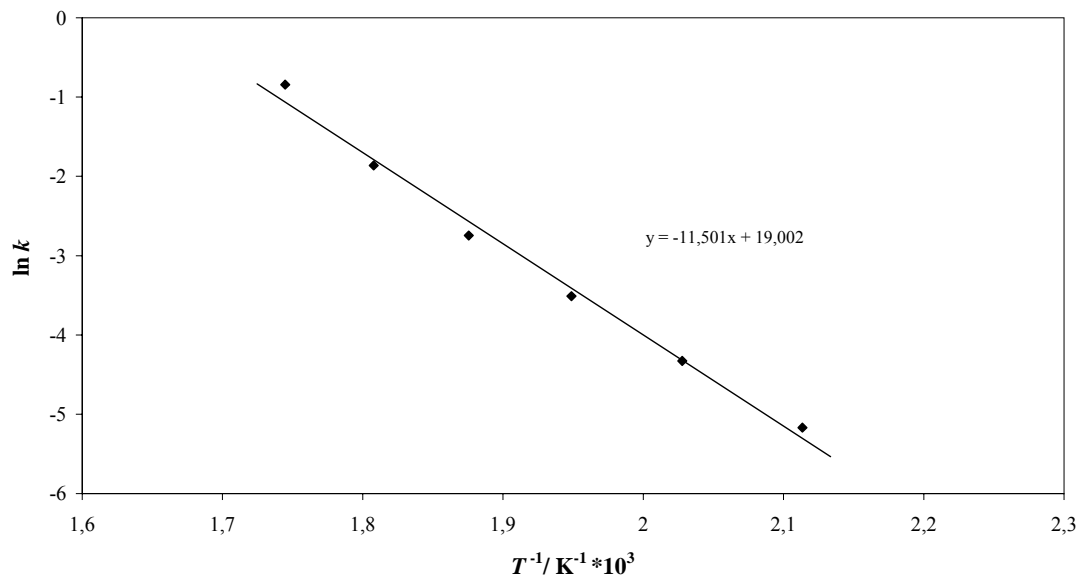


Abb. 8.3-5: Arrheniusplot zur Bestimmung der Aktivierungsenergie des zinkkatalysierten Fructoseabbaus in heißem Hochdruckwasser im Temperaturbereich von 200 bis 300 °C und 25 MPa. Die Aktivierungsenergie beträgt 96 kJ mol^{-1} , der präexponentielle Faktor $1,78 \cdot 10^8$.

Tab. 8.3-9: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 240 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 0 \text{ ppm (g g}^{-1})$.

Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}	U / %	A^c / %	S^c / %
10	Fructose	44,8	19,36		
	Milchsäure	0,0		0,00	0,00
	Dihydroxyaceton	0,6		0,52	2,69
	HMF	0,3		0,63	3,25
	Glucose	0,4		0,68	3,51
	Glycerinaldehyd	1,8		1,59	8,21
	Furfural	0,0		0,00	0,00
30	Fructose	42,1	24,06		
	Milchsäure	0,0		0,00	0,00
	Dihydroxyaceton	1,3		1,21	5,03
	HMF	2,7		4,95	20,58
	Glucose	0,7		1,29	5,36
	Glycerinaldehyd	1,8		1,66	6,88
	Furfural	0,0		0,00	0,00
60	Fructose	31,8	42,73		
	Milchsäure	1,1		0,95	2,22
	Dihydroxyaceton	2,5		2,22	5,18
	HMF	7,7		13,83	32,36
	Glucose	1,2		2,10	4,90
	Glycerinaldehyd	1,3		1,18	2,76
	Furfural	0,8		1,26	2,94
120	Fructose	15,6	71,83		
	Milchsäure	3,1		2,77	3,85
	Dihydroxyaceton	3,4		3,02	4,21
	HMF	15,0		27,05	37,65
	Glucose	1,8		3,25	4,53
	Glycerinaldehyd	0,7		0,62	0,86
	Furfural	1,7		2,56	3,57
180	Fructose	6,3	88,64		
	Milchsäure	6,5		5,86	6,61
	Dihydroxyaceton	13,9		12,49	14,09
	HMF	15,0		26,99	30,45
	Glucose	2,2		3,93	4,43
	Glycerinaldehyd	0,5		0,49	0,55
	Furfural	1,1		1,70	1,92

Tab. 8.3-10: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 260 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 0 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.

Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}	U / %	A^c / %	S^c / %
10	Fructose	38,9	29,90		
	Milchsäure	0,0		0,00	0,00
	Dihydroxyaceton	1,5		1,38	4,62
	HMF	1,4		2,61	8,72
	Glucose	0,5		0,96	3,21
	Glycerinaldehyd	3,3		3,00	10,04
	Furfural	0,0		0,00	0,00
20	Fructose	30,4	45,28		
	Milchsäure	0,0		0,00	0,00
	Dihydroxyaceton	3,2		2,86	6,32
	HMF	4,6		8,34	18,41
	Glucose	1,0		1,72	3,79
	Glycerinaldehyd	3,1		2,83	6,24
	Furfural	0,7		1,09	2,40
30	Fructose	20,6	62,82		
	Milchsäure	1,1		0,98	1,56
	Dihydroxyaceton	4,3		3,86	6,15
	HMF	9,5		17,07	27,17
	Glucose	0,1		0,23	0,37
	Glycerinaldehyd	1,9		1,68	2,67
	Furfural	1,5		2,23	3,56
60	Fructose	7,2	86,98		
	Milchsäure	2,8		2,48	2,85
	Dihydroxyaceton	6,0		5,38	6,19
	HMF	14,2		25,50	29,32
	Glucose	1,4		2,57	2,95
	Glycerinaldehyd	0,8		0,68	0,78
	Furfural	2,2		3,29	3,78
120	Fructose	1,0	98,14		
	Milchsäure	6,1		5,46	5,56
	Dihydroxyaceton	12,8		11,58	11,80
	HMF	9,3		16,80	17,12
	Glucose	1,1		2,07	2,11
	Glycerinaldehyd	0,9		0,83	0,85
	Furfural	1,8		2,70	2,75

Tab. 8.3-11: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 300 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 0 \text{ ppm (g g}^{-1})$.

Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}	U / %	A^c / %	S^c / %
10	Fructose	21,27	61,68		
	Glucose	1,57		2,83	4,59
	Milchsäure	3,06		2,76	4,47
	Dihydroxyaceton	6,25		5,63	9,12
	Glycerinaldehyd	4,74		4,27	5,32
	Pyruvaldehyd	9,70		8,74	14,16
	HMF	10,94		19,71	31,96
20	Fructose	0,91	98,36		
	Glucose	0,89		1,60	1,63
	Milchsäure	6,82		6,14	6,24
	Dihydroxyaceton	5,02		4,52	4,60
	Glycerinaldehyd	1,48		1,33	1,66
	Pyruvaldehyd	6,01		5,41	5,50
	HMF	15,74		28,36	28,83
30	Fructose	0,19	99,65		
	Glucose	0,28		0,51	0,51
	Milchsäure	10,56		9,51	9,54
	Dihydroxyaceton	4,60		4,15	4,16
	Glycerinaldehyd	1,08		0,97	1,21
	Pyruvaldehyd	3,61		3,25	3,26
	HMF	14,32		25,79	25,88

Tab. 8.3-12: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 260°C , 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 40 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.

Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}	U / %	A^c / %	S^c / %
10	Fructose	29,7	46,45		
	Milchsäure	2,3		2,03	4,37
	Dihydroxyaceton	9,6		8,68	18,69
	HMF	1,4		2,60	5,60
	Glucose	3,5		6,37	13,72
	Glycerinaldehyd	1,9		1,73	3,71
	Furfural	0,0		0,00	0,00
20	Fructose	20,1	63,87		
	Milchsäure	5,5		4,93	7,71
	Dihydroxyaceton	11,8		10,61	16,61
	HMF	4,1		7,44	11,65
	Glucose	3,9		6,95	10,88
	Glycerinaldehyd	1,8		1,59	2,49
	Furfural	0,7		1,00	1,57
30	Fructose	13,2	76,25		
	Milchsäure	7,8		7,02	9,21
	Dihydroxyaceton	10,2		9,21	12,08
	HMF	6,9		12,48	16,37
	Glucose	3,6		6,50	8,53
	Glycerinaldehyd	1,4		1,26	1,65
	Furfural	1,1		1,64	2,15
60	Fructose	4,5	91,92		
	Milchsäure	12,0		10,82	11,77
	Dihydroxyaceton	7,0		6,28	6,83
	HMF	11,2		20,11	21,88
	Glucose	2,7		4,88	5,30
	Glycerinaldehyd	1,8		1,67	1,81
	Furfural	2,0		2,93	3,19
120	Fructose	1,0	98,23		
	Milchsäure	16,4		14,76	15,03
	Dihydroxyaceton	4,3		3,86	3,92
	HMF	11,1		19,97	20,33
	Glucose	1,2		2,21	2,25
	Glycerinaldehyd	1,5		1,37	1,39
	Furfural	1,9		2,91	2,97

Tab. 8.3-13: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 260°C , 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 4000 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.

Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}	U / %	A^c / %	S^c / %
10	Fructose	6,3	88,66		
	Milchsäure	24,0		21,65	24,42
	Dihydroxyaceton	11,0		9,88	11,15
	HMF	2,0		3,63	4,09
	Glucose	2,5		4,48	5,05
	Glycerinaldehyd	2,9		2,62	2,95
	Furfural	0,0		0,00	0,00
20	Fructose	1,4	97,56		
	Milchsäure	35,7		32,14	32,94
	Dihydroxyaceton	5,1		4,56	4,67
	HMF	2,8		5,12	5,25
	Glucose	0,7		1,28	1,31
	Glycerinaldehyd	2,3		2,09	2,14
	Furfural	0,0		0,00	0,00
30	Fructose	0,5	99,08		
	Milchsäure	38,8		34,99	35,32
	Dihydroxyaceton	2,5		2,22	2,24
	HMF	3,0		5,39	5,44
	Glucose	0,3		0,61	0,61
	Glycerinaldehyd	2,2		1,95	1,96
	Furfural	0,5		0,81	0,82
60	Fructose	0,3	99,43		
	Milchsäure	39,8		35,89	36,10
	Dihydroxyaceton	1,8		1,60	1,60
	HMF	2,8		5,05	5,08
	Glucose	0,2		0,33	0,33
	Glycerinaldehyd	2,0		1,78	1,79
	Furfural	0,5		0,80	0,80
120	Fructose	0,3	99,41		
	Milchsäure	40,7		36,66	36,88
	Dihydroxyaceton	1,2		1,11	1,12
	HMF	2,5		4,47	4,50
	Glucose	0,2		0,28	0,28
	Glycerinaldehyd	2,1		1,86	1,87
	Furfural	0,5		0,81	0,82

Tab. 8.3-14: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 260 °C, 25 MPa und $c(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.

Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}	U / %	A^c / %	S^c / %
10	Fructose	0,1	99,80		
	Milchsäure	6,5		5,85	5,86
	Dihydroxyaceton	6,5		5,85	5,86
	HMF	9,8		17,61	17,64
	Glucose	0,3		0,58	0,58
	Glycerinaldehyd	0,6		0,56	0,56
	Furfural	3,1		4,64	4,65
20	Fructose	0,0	100,00		
	Milchsäure	5,0		4,48	4,48
	Dihydroxyaceton	8,1		7,26	7,26
	HMF	3,9		7,12	7,12
	Glucose	0,0		0,00	0,00
	Glycerinaldehyd	0,5		0,46	0,46
	Furfural	3,2		4,82	4,82
30	Fructose	0,0	100,00		
	Milchsäure	6,0		5,43	5,43
	Dihydroxyaceton	8,1		7,26	7,26
	HMF	1,3		2,30	2,30
	Glucose	0,0		0,00	0,00
	Glycerinaldehyd	0,5		0,43	0,43
	Furfural	2,7		4,08	4,08
60	Fructose	0,1	99,80		
	Milchsäure	3,8		3,42	3,43
	Dihydroxyaceton	7,8		7,04	7,05
	HMF	0,0		0,00	0,00
	Glucose	0,0		0,00	0,00
	Glycerinaldehyd	0,3		0,31	0,31
	Furfural	2,6		3,94	3,95
120	Fructose	0,2	99,66		
	Milchsäure	5,4		4,90	4,91
	Dihydroxyaceton	8,0		7,22	7,25
	HMF	0,5		0,98	0,98
	Glucose	0,0		0,00	0,00
	Glycerinaldehyd	0,5		0,43	0,43
	Furfural	2,0		3,03	3,04

Tab. 8.3-15: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 280 °C, 25 MPa und $c(\text{FeSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.

Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}	U / %	A^c / %	S^c / %
10	Fructose	0,0077	86,13	13,87	
	Milchsäure	0,0095		8,57	9,95
	Dihydroxyaceton	0,0111		10,04	11,65
	HMF	0,0053		9,49	11,02
	Glucose	0,0026		4,66	5,41
	Glycerinaldehyd	0,0027		2,47	2,87
	Furfural	0,0011		1,60	1,86
20	Fructose	0,0016	97,17	2,83	
	Milchsäure	0,0168		15,13	15,57
	Dihydroxyaceton	0,0063		5,65	5,81
	HMF	0,0069		12,34	12,70
	Glucose	0,0013		2,30	2,37
	Glycerinaldehyd	0,0018		1,60	1,64
	Furfural	0,0015		2,26	2,32
30	Fructose	0,0006	98,95	1,05	
	Milchsäure	0,0202		18,23	18,42
	Dihydroxyaceton	0,0047		4,25	4,30
	HMF	0,0070		12,55	12,68
	Glucose	0,0007		1,24	1,25
	Glycerinaldehyd	0,0015		1,32	1,33
	Furfural	0,0017		2,52	2,54
60	Fructose	0,0003	99,46	0,54	
	Milchsäure	0,0226		20,38	20,49
	Dihydroxyaceton	0,0038		3,40	3,42
	HMF	0,0060		10,79	10,85
	Glucose	0,0003		0,56	0,56
	Glycerinaldehyd	0,0013		1,17	1,18
	Furfural	0,0016		2,43	2,44
120	Fructose	0,0003	99,47	0,53	
	Milchsäure	0,0215		19,40	19,50
	Dihydroxyaceton	0,0036		3,26	3,27
	HMF	0,0045		8,13	8,17
	Glucose	0,0002		0,45	0,45
	Glycerinaldehyd	0,0011		1,04	1,04
	Furfural	0,0014		2,13	2,14

Tab. 8.3-16: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 277,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 300 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 2000 \text{ ppm (g g}^{-1})$.

Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}	U / %	A^C / %	S^C / %
30	Fructose	0,42	99,85		
	Milchsäure	99,05		17,84	17,87
60	Fructose	0,00	100,00		
	Milchsäure	100,26		18,06	18,06

Tab. 8.3-17: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 555 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 300 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 4000 \text{ ppm (g g}^{-1})$.

Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}	U / %	A^C / %	S^C / %
30	Fructose	0,00	100,00		
	Milchsäure	93,89		8,46	8,46
60	Fructose	0,00	100,00		
	Milchsäure	115,21		10,38	10,38

Tab. 8.3-18: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 200 °C, $p = 20 \text{ MPa}$ und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1})$.

Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}	U / %	A^C / %	S^C / %
11	Fructose	47,03	15,26		
	Glucose	1,04		1,88	12,30
	Pyruvaldehyd	0,70		0,63	4,12
	Milchsäure	0,00		0,00	0,00
	Dihydroxyaceton	1,27		1,14	7,50
	HMF	0,00		0,00	0,00
20	Fructose	43,77	21,14		
	Glucose	1,62		2,92	13,82
	Pyruvaldehyd	1,02		0,92	4,33
	Milchsäure	0,41		0,37	1,73
	Dihydroxyaceton	2,14		1,93	9,13
	HMF	0,00		0,00	0,00
30	Fructose	41,31	25,57		
	Glucose	1,91		3,44	13,43
	Pyruvaldehyd	1,19		1,08	4,21
	Milchsäure	0,63		0,56	2,21
	Dihydroxyaceton	2,51		2,26	8,83
	HMF	0,00		0,00	0,00

Tab. 8.3-19: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 25 \text{ MPa}$ und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.

Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}	U / %	A^c / %	S^c / %
11	Fructose	46,43	16,35		
	Glucose	1,08		1,94	11,87
	Pyruvaldehyd	0,70		0,63	3,87
	Milchsäure	0,00		0,00	0,00
	Dihydroxyaceton	1,31		1,18	7,24
	HMF	0,00		0,00	0,00
20	Fructose	43,49	21,65		
	Glucose	1,62		2,92	13,47
	Pyruvaldehyd	1,01		0,91	4,21
	Milchsäure	0,38		0,35	1,60
	Dihydroxyaceton	2,09		1,89	8,72
	HMF	0,00		0,00	0,00
30	Fructose	41,33	25,53		
	Glucose	2,13		3,83	15,02
	Pyruvaldehyd	1,25		1,13	4,42
	Milchsäure	0,72		0,65	2,53
	Dihydroxyaceton	2,82		2,54	9,94
	HMF	0,00		0,00	0,00

Tab. 8.3-20: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 30 \text{ MPa}$ und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.

Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}	U / %	A^c / %	S^c / %
11	Fructose	47,33	14,73		
	Glucose	1,10		1,98	13,45
	Pyruvaldehyd	0,71		0,64	4,34
	Milchsäure	0,00		0,00	0,00
	Dihydroxyaceton	1,32		1,19	8,06
	HMF	0,00		0,00	0,00
20	Fructose	44,48	19,86		
	Glucose	1,72		3,10	15,61
	Pyruvaldehyd	1,05		0,94	4,76
	Milchsäure	0,42		0,38	1,89
	Dihydroxyaceton	2,24		2,02	10,15
	HMF	0,00		0,00	0,00
30	Fructose	42,36	23,69		
	Glucose	2,20		3,96	16,71
	Pyruvaldehyd	1,28		1,16	4,89
	Milchsäure	0,72		0,65	2,74
	Dihydroxyaceton	2,88		2,59	10,94
	HMF	0,00		0,00	0,00

Tab. 8.3-21: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 200°C , $p = 35 \text{ MPa}$ und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.

Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}	U / %	A^c / %	S^c / %
11	Fructose	47,43	14,54	0,00	0,00
	Glucose	1,11	0,00	2,00	13,72
	Pyruvaldehyd	0,71	0,00	0,64	4,40
	Milchsäure	0,00	0,00	0,00	0,00
	Dihydroxyaceton	1,31	0,00	1,18	8,09
	HMF	0,00	0,00	0,00	0,00
20	Fructose	44,22	20,34	0,00	0,00
	Glucose	1,72	0,00	3,10	15,22
	Pyruvaldehyd	1,04	0,00	0,94	4,61
	Milchsäure	0,42	0,00	0,38	1,84
	Dihydroxyaceton	2,21	0,00	1,99	9,77
	HMF	0,00	0,00	0,00	0,00
30	Fructose	42,21	23,96	0,00	0,00
	Glucose	2,21	0,00	3,99	16,65
	Pyruvaldehyd	1,28	0,00	1,16	4,83
	Milchsäure	0,74	0,00	0,66	2,77
	Dihydroxyaceton	2,85	0,00	2,56	10,70
	HMF	0,00	0,00	0,00	0,00

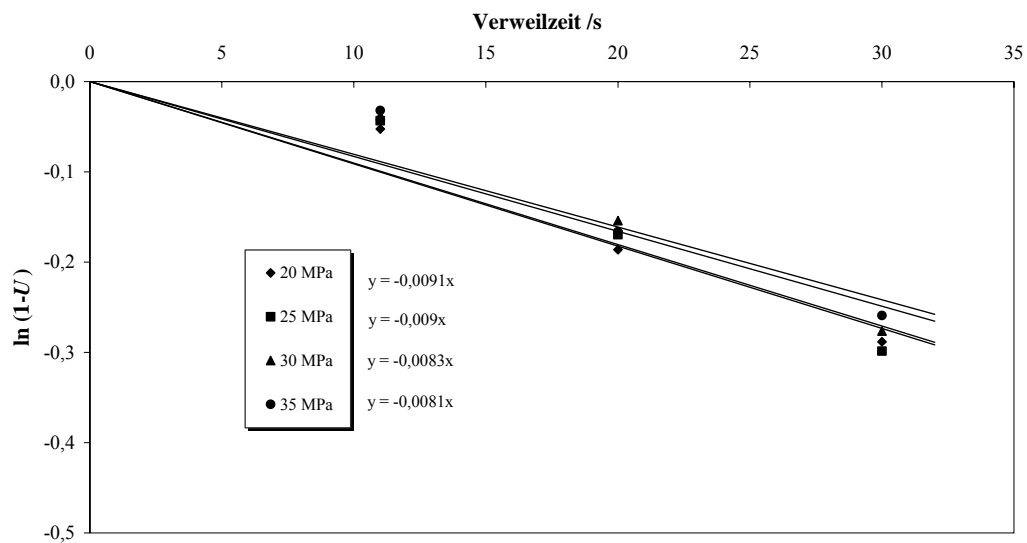


Abb. 8.3-6: Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten aus den experimentellen Daten des Fructoseabbaus in Wasser bei 200°C , 15 bis 35 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.

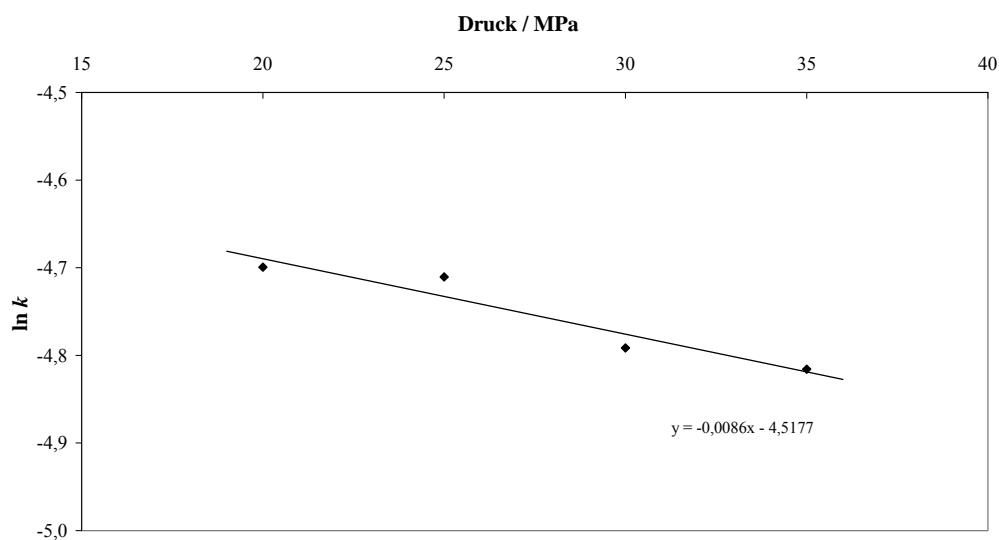


Abb. 8.3-7: Ermittlung des Aktivierungsvolumens des Fructoseabbaus in Wasser bei 200 °, 15 bis 35 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$. Das Aktivierungsvolumen beträgt $-3,38 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Tab. 8.3-22: Analysendaten der Dehydratisierung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 280 °C, $p = 25 \text{ MPa}$, $c(\text{MeSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$, $\tau = 30 \text{ s}$ und $U \approx 100 \%$.

Elektrolyt	Substanz	c / mmol L^{-1}	A^C / %	S^C / %
ZnSO_4	Fructose	0,24		
	Glucose	0,18	0,32	0,32
	Pyruvaldehyd	0,72	0,65	0,65
	Milchsäure	43,15	38,87	39,04
	DA	4,47	4,03	4,05
	HMF	5,32	9,58	9,62
NiSO_4	Fructose	0,45		
	Glucose	0,32	0,57	0,58
	Pyruvaldehyd	6,92	6,23	6,28
	Milchsäure	40,21	36,22	36,51
	DA	2,66	2,40	2,41
	HMF	4,29	7,73	7,80
CoSO_4	Fructose	0,47		
	Glucose	0,36	0,66	0,66
	Pyruvaldehyd	6,53	5,89	5,94
	Milchsäure	34,21	30,82	31,08
	DA	4,79	4,31	4,35
	HMF	4,52	8,15	8,22
CuSO_4	Fructose	0,49		
	Glucose	1,11	2,00	2,02
	Pyruvaldehyd	2,51	2,26	2,28
	Milchsäure	2,55	2,30	2,32
	DA	3,55	3,20	3,23
	HMF	23,44	42,22	42,60

Tab. 8.3-23: Analysendaten der Dehydratisierung von Glucose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 200 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.

Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}	U / %	A^c / %	S^c / %
10	Glucose	49,90	10,10		
	Fructose	3,25		5,86	58,04
	Milchsäure	0,00		0,00	0,00
	Dihydroxyaceton	0,00		0,00	0,00
	HMF	0,00		0,00	0,00
20	Glucose	46,85	15,60		
	Fructose	6,33		11,40	73,08
	Milchsäure	0,00		0,00	0,00
	Dihydroxyaceton	0,00		0,00	0,00
	HMF	0,00		0,00	0,00
30	Glucose	43,29	22,00		
	Fructose	8,04		14,48	65,82
	Milchsäure	0,00		0,00	0,00
	Dihydroxyaceton	0,37		0,33	1,51
	HMF	0,00		0,00	0,00
60	Glucose	38,74	30,20		
	Fructose	10,94		19,71	65,26
	Milchsäure	0,00		0,00	0,00
	Dihydroxyaceton	0,71		0,64	2,11
	HMF	0,29		0,53	1,75
120	Glucose	33,64	39,40		
	Fructose	13,02		23,46	59,54
	Milchsäure	0,80		0,72	1,82
	Dihydroxyaceton	1,03		0,93	2,37
	HMF	0,82		1,48	3,76
180	Glucose	32,19	42,00		
	Fructose	12,49		22,50	53,57
	Milchsäure	1,03		0,93	2,22
	Dihydroxyaceton	0,94		0,85	2,02
	HMF	1,40		2,52	5,99

Tab. 8.3-24: Analysendaten der Dehydratisierung von Glucose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 220 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.

Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}	U / %	A^c / %	S^c / %
10	Glucose	42,07	24,20		
	Fructose	9,41		16,95	70,04
	Milchsäure	0,00		0,00	0,00
	Dihydroxyaceton	0,47		0,42	1,75
	HMF	0,00		0,00	0,00
20	Glucose	34,03	38,70		
	Fructose	14,17		25,52	65,94
	Milchsäure	0,51		0,46	1,19
	Dihydroxyaceton	1,37		1,23	3,18
	HMF	0,30		0,54	1,39
30	Glucose	29,26	47,28		
	Fructose	15,96		28,75	60,81
	Milchsäure	1,03		0,93	1,96
	Dihydroxyaceton	2,00		1,80	3,81
	HMF	0,58		1,05	2,21
60	Glucose	22,17	60,05		
	Fructose	16,71		30,10	50,12
	Milchsäure	2,59		2,33	3,88
	Dihydroxyaceton	2,79		2,51	4,18
	HMF	1,64		2,95	4,92
120	Glucose	15,43	72,20		
	Fructose	14,66		26,42	36,59
	Milchsäure	5,83		5,25	7,27
	Dihydroxyaceton	3,19		2,87	3,98
	HMF	3,87		6,97	9,65
180	Glucose	12,32	77,80		
	Fructose	11,93		21,49	27,62
	Milchsäure	7,58		6,83	8,78
	Dihydroxyaceton	2,79		2,52	3,23
	HMF	5,76		10,37	13,33

Tab. 8.3-25: Analysendaten der Dehydratisierung von Glucose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 240 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.

Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}	U / %	A^c / %	S^c / %
10	Glucose	28,25	49,10		
	Fructose	17,07		30,75	62,63
	Milchsäure	0,85		0,76	1,55
	Dihydroxyaceton	2,23		2,01	4,09
	HMF	0,44		0,79	1,60
20	Glucose	17,50	68,47		
	Fructose	18,44		33,23	48,53
	Milchsäure	2,96		2,67	3,90
	Dihydroxyaceton	4,68		4,22	6,16
	HMF	1,26		2,26	3,30
30	Glucose	13,14	76,33		
	Fructose	16,87		30,40	39,83
	Milchsäure	5,70		5,13	6,72
	Dihydroxyaceton	5,71		5,14	6,74
	HMF	2,34		4,22	5,52
60	Glucose	7,66	86,20		
	Fructose	11,38		20,50	23,78
	Milchsäure	10,83		9,76	11,32
	Dihydroxyaceton	5,42		4,88	5,66
	HMF	5,46		9,84	11,42
120	Glucose	3,80	93,15		
	Fructose	5,13		9,25	9,93
	Milchsäure	15,80		14,23	15,28
	Dihydroxyaceton	3,48		3,14	3,37
	HMF	9,63		17,34	18,62
180	Glucose	2,32	95,83		
	Fructose	2,60		4,69	4,89
	Milchsäure	17,00		15,32	15,98
	Dihydroxyaceton	2,50		2,26	2,35
	HMF	11,46		20,65	21,55

Tab. 8.3-26: Analysendaten der Dehydratisierung von Glucose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 260 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.

Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}	U / %	A^c / %	S^c / %
10	Glucose	13,84	75,06		
	Fructose	18,76		33,80	45,03
	Milchsäure	4,03		3,63	4,84
	Dihydroxyaceton	6,31		5,68	7,57
	HMF	1,45		2,62	3,49
20	Glucose	5,72	89,70		
	Fructose	11,49		20,70	23,08
	Milchsäure	11,32		10,20	11,37
	Dihydroxyaceton	8,71		7,85	8,75
	HMF	3,62		6,52	7,27
30	Glucose	3,66	93,40		
	Fructose	7,18		12,94	13,85
	Milchsäure	15,67		14,12	15,12
	Dihydroxyaceton	7,34		6,61	7,08
	HMF	5,67		10,22	10,94
60	Glucose	1,32	97,63		
	Fructose	2,09		3,76	3,85
	Milchsäure	22,48		20,25	20,74
	Dihydroxyaceton	4,06		3,66	3,74
	HMF	8,67		15,61	15,99
120	Glucose	0,27	99,51		
	Fructose	0,31		0,56	0,56
	Milchsäure	25,29		22,78	22,89
	Dihydroxyaceton	1,49		1,34	1,35
	HMF	9,62		17,33	17,41
180	Glucose	0,16	99,72		
	Fructose	0,16		0,28	0,28
	Milchsäure	24,73		22,28	22,34
	Dihydroxyaceton	1,22		1,10	1,10
	HMF	9,03		16,26	16,31

Tab. 8.3-27: Analysendaten der Dehydratisierung von Glucose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 280 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.

Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}	U / %	A^c / %	S^c / %
10	Glucose	3,34	93,98		
	Fructose	8,29		14,93	15,89
	Milchsäure	14,52		13,08	13,92
	Dihydroxyaceton	10,59		9,54	10,15
	HMF	3,54		6,38	6,79
20	Glucose	0,96	98,27		
	Fructose	1,92		3,46	3,52
	Milchsäure	23,70		21,35	21,73
	Dihydroxyaceton	6,17		5,56	5,66
	HMF	5,13		9,25	9,41
30	Glucose	0,39	99,29		
	Fructose	0,59		1,06	1,07
	Milchsäure	28,20		25,40	25,58
	Dihydroxyaceton	3,75		3,38	3,40
	HMF	6,44		11,61	11,69
60	Glucose	0,11	99,81		
	Fructose	0,00		0,00	0,00
	Milchsäure	30,24		27,24	27,29
	Dihydroxyaceton	1,48		1,33	1,33
	HMF	6,13		11,04	11,06
120	Glucose	0,02	99,97		
	Fructose	0,00		0,00	0,00
	Milchsäure	29,02		26,14	26,15
	Dihydroxyaceton	0,00		0,00	0,00
	HMF	5,22		9,41	9,41

Tab. 8.3-28: Analysendaten der Dehydratisierung von Glucose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 300 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.

Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}	U / %	A^C / %	S^C / %
10	Glucose	0,76	98,63		
	Fructose	1,42		2,56	2,60
	Milchsäure	26,53		23,90	24,23
	Dihydroxyaceton	8,32		7,49	7,60
	HMF	4,67		8,41	8,52
20	Glucose	0,20	99,65		
	Fructose	0,25		0,45	0,45
	Milchsäure	34,54		31,12	31,23
	Dihydroxyaceton	3,36		3,03	3,04
	HMF	4,96		8,93	8,97
30	Glucose	0,16	99,72		
	Fructose	0,24		0,43	0,43
	Milchsäure	35,50		31,98	32,07
	Dihydroxyaceton	1,53		1,38	1,38
	HMF	5,13		9,25	9,28
60	Glucose	0,08	99,85		
	Fructose	0,17		0,31	0,31
	Milchsäure	34,92		31,46	31,51
	Dihydroxyaceton	0,90		0,81	0,81
	HMF	4,52		8,14	8,15
120	Glucose	0,00	100,00		
	Fructose	0,14		0,25	0,25
	Milchsäure	35,39		31,88	31,88
	Dihydroxyaceton	0,44		0,40	0,40
	HMF	2,66		4,80	4,80
180	Glucose	0,00	100,00		
	Fructose	0,00		0,00	0,00
	Milchsäure	34,97		31,50	31,50
	Dihydroxyaceton	0,00		0,00	0,00
	HMF	1,79		3,22	3,22

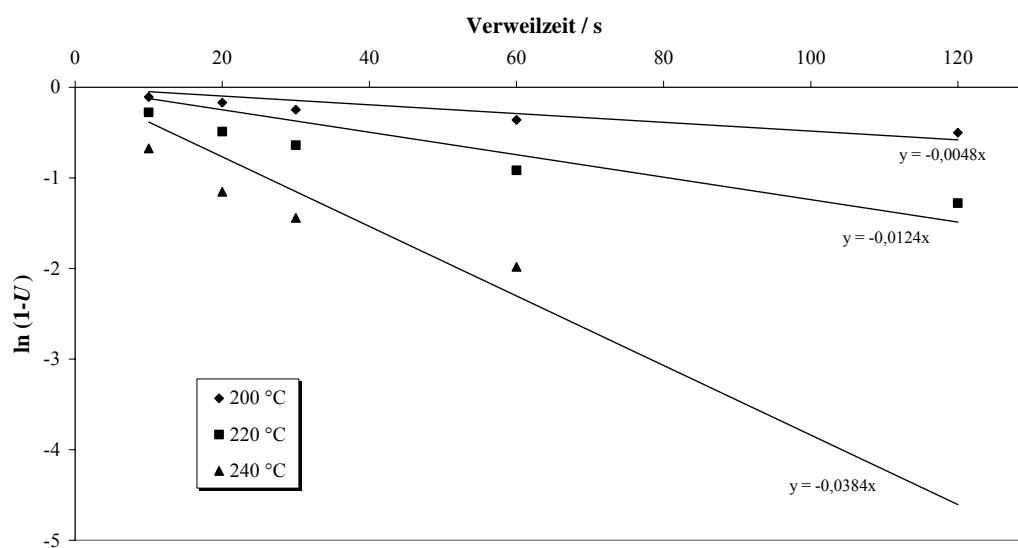


Abb. 8.3-8: Auftragung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des zinkkatalysierten Glucoseabbaus in heißem Hochdruckwasser im Temperaturbereich von 200 bis 240 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.

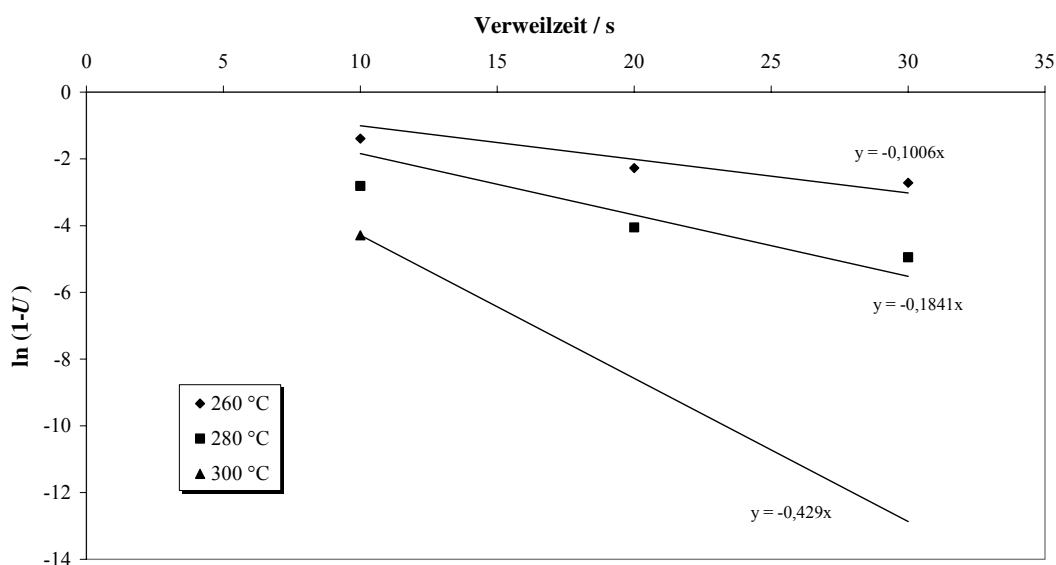


Abb. 8.3-9: Auftragung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des zinkkatalysierten Glucoseabbaus in heißem Hochdruckwasser im Temperaturbereich von 260 bis 300 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.

Tab. 8.3-29: Kinetische Daten zur Auftragung eines Arrheniusplots zur Bestimmung der Aktivierungsenergie des zinkkatalysierten Glucoseabbaus in heißem Hochdruckwasser.

$T / ^\circ\text{C}$	$T^{-1} / ^\circ\text{K}^{-1}$	k	$\ln k$
200	0,00211	0,0048	-5,3391
220	0,00203	0,0124	-4,3901
240	0,00195	0,0384	-3,2597
260	0,00188	0,1006	-2,2966
280	0,00181	0,1841	-1,6923
300	0,00175	0,4290	-0,8463

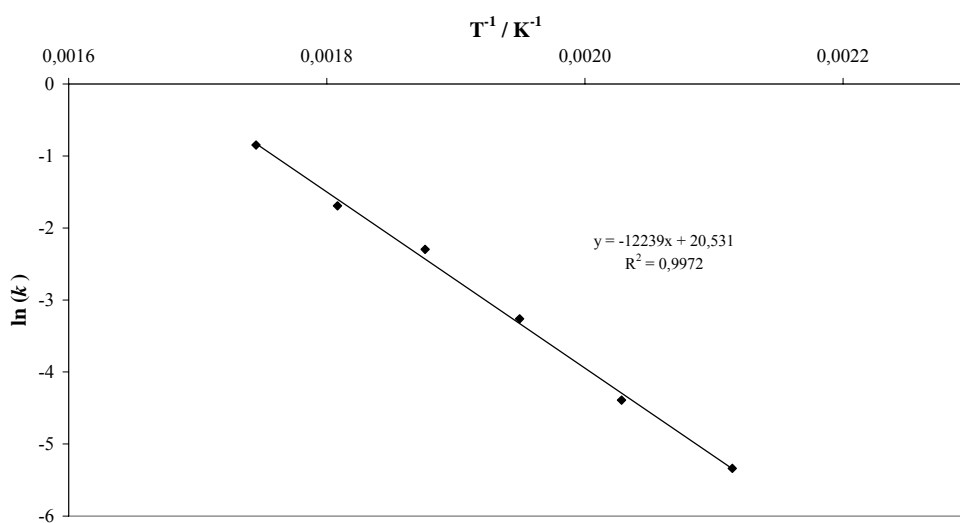


Abb. 8.3-10: Arrheniusplot zur Bestimmung der Aktivierungsenergie des zinkkatalysierten Glucoseabbaus in heißem Hochdruckwasser im Temperaturbereich von 200 bis 300 °C und 25 MPa. Die Aktivierungsenergie beträgt 102 kJ mol^{-1} , der präexponentielle Faktor $8,25 \cdot 10^8$.

Tab. 8.3-30: Analysendaten der Dehydratisierung von Glucose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 0 \text{ ppm}$ (g g^{-1}).

Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}	U / %	A^c / %	S^c / %
10	Glucose	10,92	80,32		
	Fructose	11,15		20,10	25,02
	Milchsäure	4,35		3,92	4,88
	Dihydroxyaceton	6,14		5,54	6,89
	Glycerinaldehyd	3,98		3,59	4,47
	Pyruvaldehyd	9,13		8,22	10,24
	HMF	5,32		9,59	11,94
20	Glucose	0,99	98,22		
	Fructose	0,91		1,64	1,67
	Milchsäure	15,36		13,83	14,08
	Dihydroxyaceton	5,32		4,80	4,88
	Glycerinaldehyd	2,43		2,19	2,73
	Pyruvaldehyd	9,70		8,74	8,90
	HMF	10,20		18,38	18,72
30	Glucose	0,18	99,67		
	Fructose	0,15		0,27	0,27
	Milchsäure	17,64		15,89	15,94
	Dihydroxyaceton	4,96		4,47	4,48
	Glycerinaldehyd	1,89		1,70	2,12
	Pyruvaldehyd	7,74		6,97	6,99
	HMF	8,45		15,22	15,27

Tab. 8.3-31: Analysendaten der Dehydratisierung verschiedener Kohlenhydrate ($c_0 = 10,0 \text{ g L}^{-1}$) in Wasser bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$ und $\tau = 30 \text{ s}$, $U \approx 100 \text{ } \%$.

Edukt	Substanz	c / mmol L^{-1}	A^c / $\%$	S^c / $\%$
Fructose	Glucose	0,00	0,00	0,00
	Fructose	0,17		
	Pyruvaldehyd	6,37	5,74	5,76
	Milchsäure	54,29	48,91	49,06
	Dihydroxyaceton	0,86	0,78	0,78
	HMF	3,10	5,58	5,60
Glucose	Glucose	0,08		
	Fructose	0,18	0,33	0,33
	Pyruvaldehyd	8,96	8,07	8,08
	Milchsäure	46,05	41,48	41,54
	Dihydroxyaceton	1,57	1,41	1,42
	HMF	3,61	6,51	6,52
Sobose	Glucose	0,00	0,00	0,00
	Fructose	0,15	0,27	0,27
	Pyruvaldehyd	8,39	7,56	7,56
	Milchsäure	46,62	41,99	41,99
	Dihydroxyaceton	1,53	2,76	2,76
	HMF	3,22	5,79	5,79
Mannose	Glucose	0,00	0,00	0,00
	Fructose	0,15	0,28	0,28
	Pyruvaldehyd	9,21	8,29	8,29
	Milchsäure	44,36	39,95	39,95
	Dihydroxyaceton	1,68	3,02	3,02
	HMF	3,36	6,04	6,04
Xylose	Glucose	0,00	0,00	0,00
	Fructose	0,34	0,61	0,61
	Pyruvaldehyd	19,14	17,23	17,32
	Milchsäure	36,82	33,14	33,32
	Dihydroxyaceton	1,24	2,23	2,24
	HMF	0,00	0,00	0,00
Glycerinaldehyd	Glucose	0,00	0,00	0,00
	Fructose	0,00	0,00	0,00
	Pyruvaldehyd	3,61	3,25	3,25
	Milchsäure	82,84	74,62	74,62
	Dihydroxyaceton	1,12	2,02	2,02
	HMF	0,00	0,00	0,00
Dihydroxyaceton	Glucose	0,00	0,00	0,00
	Fructose	0,00	0,00	0,00
	Dihydroxyaceton	1,77		
	Pyruvaldehyd	5,68	5,12	5,20
	Milchsäure	82,60	74,40	75,61
	HMF	0,00	0,00	0,00
Saccharose	Glucose	0,00	0,00	0,00
	Fructose	0,00	0,00	0,00
	Milchsäure	46,30	41,71	41,80
Sorbit	kein Umsatz			

Tab. 8.3-32: Analysendaten der Umsetzung von Dihydroxyaceton ($c_0 = 111 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 200 °C, 20 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.

Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}	U / %	A^c / %	S^c / %
11	Dihydroxyaceton	103,16	7,08		
	Pyruvaldehyd	5,38		4,85	68,47
	Milchsäure	0,00		0,00	0,00
	Glycerinaldehyd	0,86		0,77	10,91
20	Dihydroxyaceton	104,30	6,06		
	Pyruvaldehyd	8,49		7,64	126,19
	Milchsäure	1,50		1,35	22,32
	Glycerinaldehyd	3,35		3,02	49,80
30	Dihydroxyaceton	95,67	13,83		
	Pyruvaldehyd	11,95		10,76	77,81
	Milchsäure	2,59		2,33	16,86
	Glycerinaldehyd	4,64		4,18	30,24

Tab. 8.3-33: Analysendaten der Umsetzung von Dihydroxyaceton ($c_0 = 111 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 200 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.

Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}	U / %	A^c / %	S^c / %
11	Dihydroxyaceton	104,04	6,29		
	Pyruvaldehyd	5,49		4,95	78,73
	Milchsäure	0,00		0,00	0,00
	Glycerinaldehyd	0,81		0,73	11,60
20	Dihydroxyaceton	105,29	5,16		
	Pyruvaldehyd	8,49		7,64	148,15
	Milchsäure	1,50		1,35	26,15
	Glycerinaldehyd	3,19		2,87	55,71
30	Dihydroxyaceton	96,11	13,43		
	Pyruvaldehyd	12,03		10,83	80,65
	Milchsäure	2,52		2,27	16,92
	Glycerinaldehyd	4,52		4,07	30,34

Tab. 8.3-34: Analysendaten der Umsetzung von Dihydroxyaceton ($c_0 = 111 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 200 °C, 30 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.

Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}	U / %	A^c / %	S^c / %
11	Dihydroxyaceton	104,64	5,75		
	Pyruvaldehyd	5,56		5,00	87,01
	Milchsäure	0,00		0,00	0,00
	Glycerinaldehyd	0,79		0,71	12,43
20	Dihydroxyaceton	104,84	5,57		
	Pyruvaldehyd	8,53		7,68	138,01
	Milchsäure	1,47		1,33	23,83
	Glycerinaldehyd	3,10		2,80	50,21
30	Dihydroxyaceton	95,99	13,54		
	Pyruvaldehyd	12,22		11,01	81,29
	Milchsäure	2,53		2,28	16,81
	Glycerinaldehyd	4,42		3,98	29,40

Tab. 8.3-35: Analysendaten der Umsetzung von Dihydroxyacetone ($c_0 = 111 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 200°C , 35 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.

Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}	U / %	A^c / %	S^c / %
11	Dihydroxyacetone	105,00	5,42		
	Pyruvaldehyd	5,49		4,94	91,18
	Milchsäure	0,00		0,00	0,00
	Glycerinaldehyd	0,77		0,69	12,80
20	Dihydroxyacetone	105,41	5,05		
	Pyruvaldehyd	8,66		7,80	154,38
	Milchsäure	1,49		1,34	26,57
	Glycerinaldehyd	3,08		2,77	54,89
30	Dihydroxyacetone	95,32	14,14		
	Pyruvaldehyd	12,33		11,10	78,53
	Milchsäure	2,53		2,28	16,13
	Glycerinaldehyd	4,31		3,88	27,46

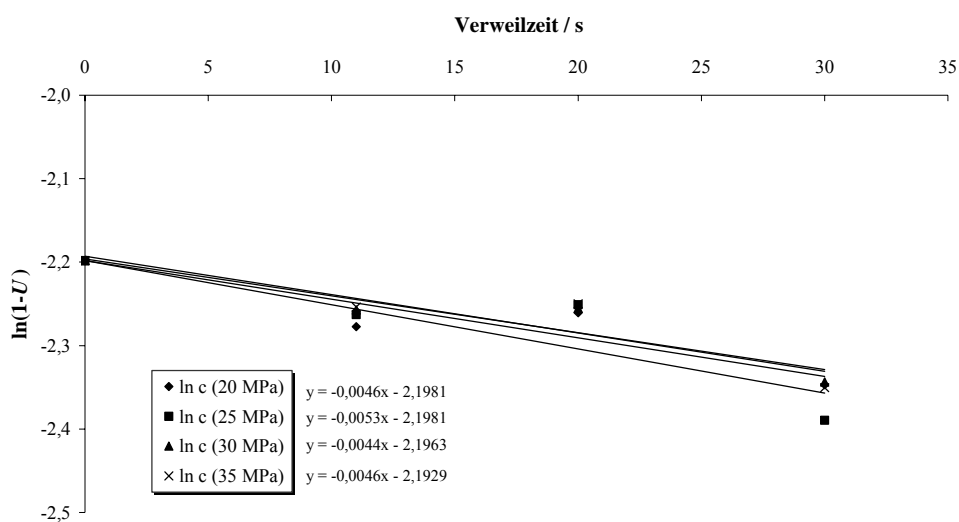


Abb. 8.3-11: Auftragung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des zinkkatalysierten Dihydroxyacetoneabbaus in heißem Hochdruckwasser im Druckbereich von 20 bis 35 MPa bei 280°C und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.

Tab. 8.3-36: Analysendaten der Umsetzung von Pyruvaldehyd ($c_0 = 139 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 200 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1})$.

Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}	U / %	A^C / %	S^C / %
10	Pyruvaldehyd	100,45	27,68		
	Milchsäure	5,98		4,30	15,55
	Dihydroxyaceton	5,85		4,21	15,23
15	Pyruvaldehyd	98,29	29,23		
	Milchsäure	6,69		4,82	16,49
	Dihydroxyaceton	5,95		4,28	14,64
20	Pyruvaldehyd	89,66	35,44		
	Milchsäure	13,88		10,00	28,21
	Dihydroxyaceton	7,77		5,60	15,79
30	Pyruvaldehyd	77,45	44,23		
	Milchsäure	17,81		12,82	28,98
	Dihydroxyaceton	8,00		5,76	13,03
60	Pyruvaldehyd	54,60	60,69		
	Milchsäure	26,57		19,13	31,53
	Dihydroxyaceton	7,96		5,73	9,45

Tab. 8.3-37: Analysendaten der Umsetzung von Pyruvaldehyd ($c_0 = 139 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 220 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1})$.

Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}	U / %	A^C / %	S^C / %
10	Pyruvaldehyd	82,125	40,87		
	Milchsäure	16,874		12,15	29,73
	Dihydroxyaceton	7,693		5,54	13,55
15	Pyruvaldehyd	69,847	49,71		
	Milchsäure	19,971		14,38	28,93
	Dihydroxyaceton	7,685		5,53	11,13
20	Pyruvaldehyd	59,540	57,13		
	Milchsäure	23,098		16,63	29,11
	Dihydroxyaceton	7,651		5,51	9,64
30	Pyruvaldehyd	45,904	66,95		
	Milchsäure	28,105		20,24	30,23
	Dihydroxyaceton	7,679		5,53	8,26
60	Pyruvaldehyd	24,403	82,43		
	Milchsäure	36,622		26,37	31,99
	Dihydroxyaceton	7,643		5,50	6,68

Tab. 8.3-38: Analysendaten der Umsetzung von Pyruvaldehyd ($c_0 = 139 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 240 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.

Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}	U / %	A^C / %	S^C / %
10	Pyruvaldehyd	59,376	57,25		
	Milchsäure	29,029		20,90	36,51
	Dihydroxyaceton	7,108		5,12	8,94
15	Pyruvaldehyd	45,399	67,31		
	Milchsäure	33,487		24,11	35,82
	Dihydroxyaceton	7,201		5,18	7,70
20	Pyruvaldehyd	34,336	75,28		
	Milchsäure	36,996		26,64	35,39
	Dihydroxyaceton	7,699		5,54	7,36

Tab. 8.3-39: Analysendaten der Umsetzung von Pyruvaldehyd ($c_0 = 139 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 260 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.

Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}	U / %	A^C / %	S^C / %
10	Pyruvaldehyd	39,226	71,76		
	Milchsäure	42,478		30,58	42,62
	Dihydroxyaceton	7,130		5,13	7,15
15	Pyruvaldehyd	23,264	83,25		
	Milchsäure	50,184		36,13	43,40
	Dihydroxyaceton	9,102		6,55	7,87
20	Pyruvaldehyd	15,917	88,54		
	Milchsäure	55,473		39,94	45,11
	Dihydroxyaceton	8,573		6,17	6,97

Tab. 8.3-40: Analysendaten der Umsetzung von Pyruvaldehyd ($c_0 = 139 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 280 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.

Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}	U / %	A^C / %	S^C / %
10	Pyruvaldehyd	19,818	85,73		
	Milchsäure	60,679		43,69	50,96
	Dihydroxyaceton	4,028		2,90	3,38
15	Pyruvaldehyd	9,408	93,23		
	Milchsäure	68,603		49,39	52,98
	Dihydroxyaceton	3,938		2,84	3,04

Tab. 8.3-41: Analysendaten der Umsetzung von Pyruvaldehyd ($c_0 = 139 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 300 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.

Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}	U / %	A^c / %	S^c / %
10	Pyruvaldehyd	6,461	95,35		
	Milchsäure	79,920		57,54	60,35
	Dihydroxyaceton	2,746		1,98	2,07
15	Pyruvaldehyd	2,131	98,47		
	Milchsäure	85,452		61,53	62,48
	Dihydroxyaceton	2,224		1,60	1,63
20	Pyruvaldehyd	0,968	99,30		
	Milchsäure	88,485		63,71	64,16
	Dihydroxyaceton	1,872		1,35	1,36
30	Pyruvaldehyd	0,365	99,74		
	Milchsäure	90,947		65,48	65,65
	Dihydroxyaceton	1,145		0,82	0,83
60	Pyruvaldehyd	0,000	100,00		
	Milchsäure	95,568		68,81	68,81
	Dihydroxyaceton	0,784		0,56	0,56

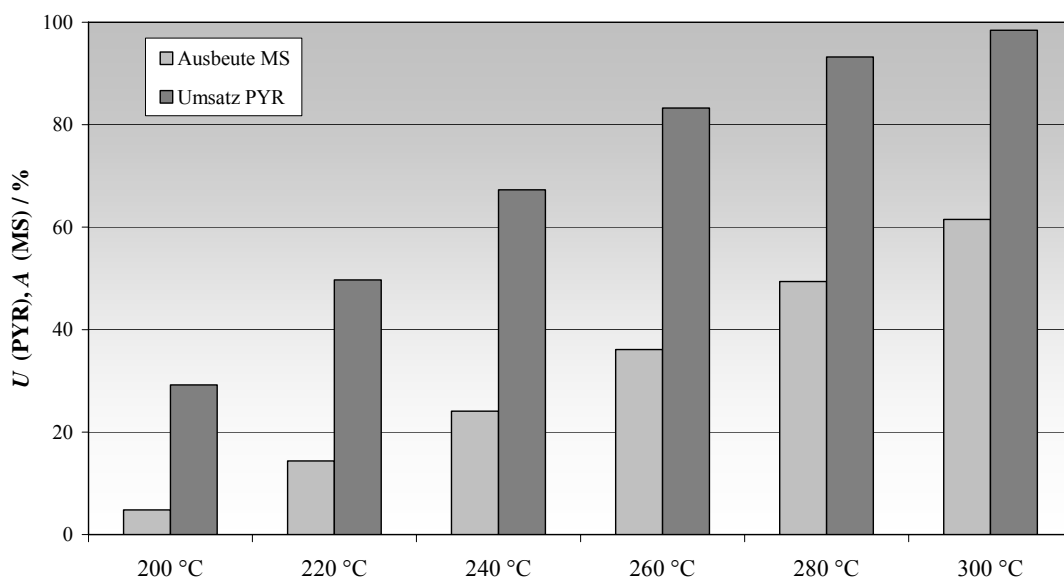


Abb. 8.3-12: Erzielte Umsätze und Ausbeuten bei der zinkkatalysierten Umsetzung von Pyruvaldehyd im Temperaturbereich von 200 bis 300 °C bei 25 MPa, 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfat und $\tau = 15 \text{ s}$.

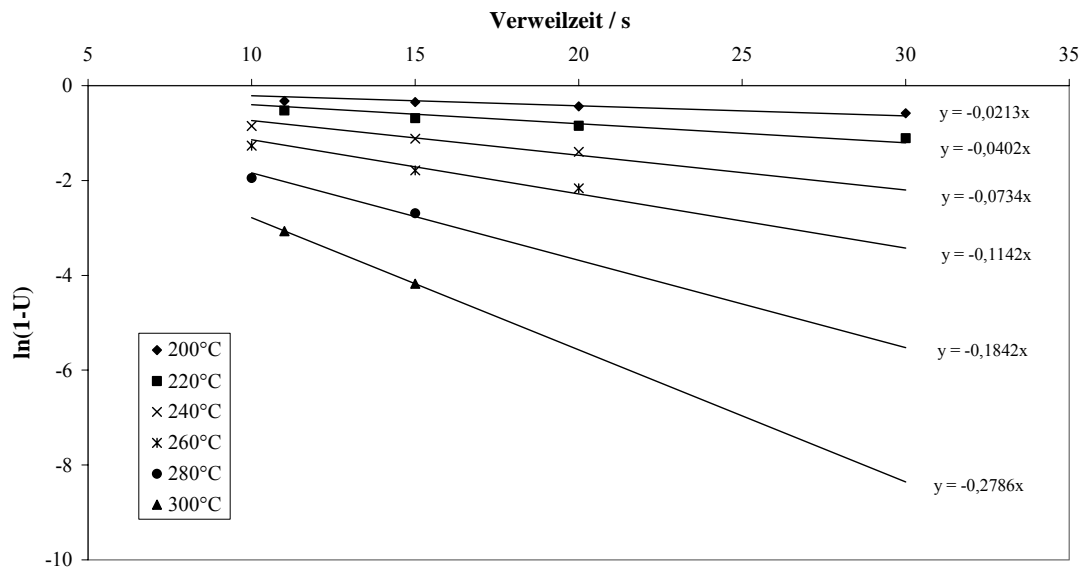


Abb. 8.3-13: Auftragung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des zinkkatalysierten Pyruvaldehydabbaus in heißem Hochdruckwasser im Temperaturbereich von 200 bis 300 °C bei 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$.

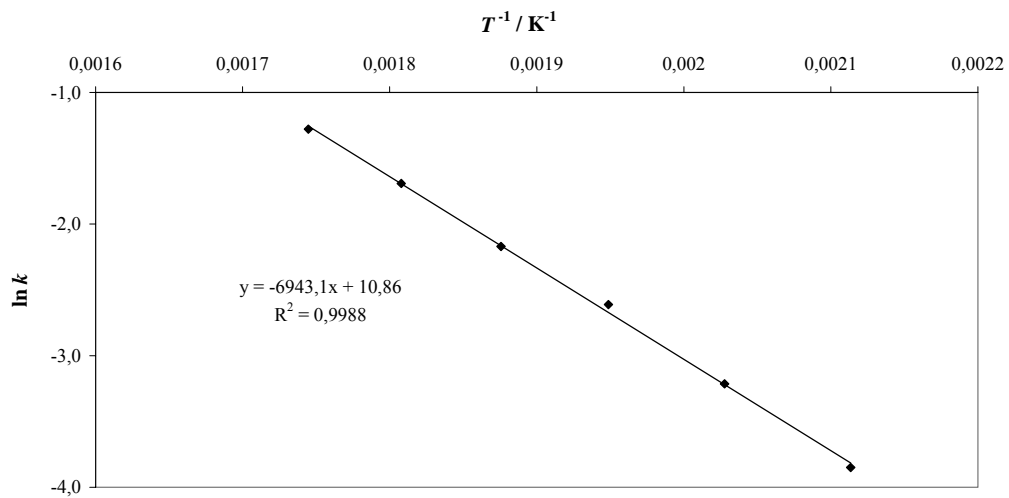


Abb. 8.3-14: Arrheniusplot zur Bestimmung der Aktivierungsenergie des zinkkatalysierten Pyruvaldehydabbaus in heißem Hochdruckwasser im Temperaturbereich von 200 bis 300 °C und 25 MPa. Die Aktivierungsenergie beträgt 58 kJ mol^{-1} , der präexponentielle Faktor $5,21 \cdot 10^4$.

8.4 Messdaten und weitere Auswertungen zu Kap. 5

Tab. 8.4-1: Analysendaten der Umsetzung von Dihydroxyaceton ($c_0 = 111 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 260 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$ in Reaktor 1 bzw. 4.

Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}	Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}
1,5	Dihydroxyaceton	105,673	15	Dihydroxyaceton	58,789
	Glycerinaldehyd	0,838		Glycerinaldehyd	8,961
	Pyruvaldehyd	0,953		Pyruvaldehyd	15,219
	Milchsäure	0,000		Milchsäure	12,815
1,7	Dihydroxyaceton	105,313	23	Dihydroxyaceton	44,418
	Glycerinaldehyd	1,443		Glycerinaldehyd	6,669
	Pyruvaldehyd	1,106		Pyruvaldehyd	17,640
	Milchsäure	0,000		Milchsäure	20,561
1,9	Dihydroxyaceton	102,613	28	Dihydroxyaceton	37,570
	Glycerinaldehyd	2,997		Glycerinaldehyd	5,534
	Pyruvaldehyd	1,556		Pyruvaldehyd	18,065
	Milchsäure	0,566		Milchsäure	24,726
2,2	Dihydroxyaceton	101,525	35	Dihydroxyaceton	28,350
	Glycerinaldehyd	4,092		Glycerinaldehyd	4,109
	Pyruvaldehyd	1,892		Pyruvaldehyd	17,735
	Milchsäure	0,577		Milchsäure	31,027
2,7	Dihydroxyaceton	93,339	39	Dihydroxyaceton	23,284
	Glycerinaldehyd	6,125		Glycerinaldehyd	3,368
	Pyruvaldehyd	2,571		Pyruvaldehyd	17,044
	Milchsäure	0,655		Milchsäure	35,492
3,3	Dihydroxyaceton	93,783	46	Dihydroxyaceton	18,976
	Glycerinaldehyd	9,024		Glycerinaldehyd	2,690
	Pyruvaldehyd	3,771		Pyruvaldehyd	16,053
	Milchsäure	0,955		Milchsäure	39,477
4,4	Dihydroxyaceton	88,456	55	Dihydroxyaceton	14,156
	Glycerinaldehyd	11,670		Glycerinaldehyd	1,978
	Pyruvaldehyd	5,554		Pyruvaldehyd	14,146
	Milchsäure	1,619		Milchsäure	43,121
8,8	Dihydroxyaceton	76,525	69	Dihydroxyaceton	9,506
	Glycerinaldehyd	12,264		Glycerinaldehyd	1,323
	Pyruvaldehyd	10,453		Pyruvaldehyd	11,393
	Milchsäure	5,351		Milchsäure	49,321
13,3	Dihydroxyaceton	68,733	92	Dihydroxyaceton	5,291
	Glycerinaldehyd	11,135		Glycerinaldehyd	0,613
	Pyruvaldehyd	13,051		Pyruvaldehyd	6,139
	Milchsäure	8,657		Milchsäure	58,089
26,5	Dihydroxyaceton	50,867	138	Dihydroxyaceton	0,964
	Glycerinaldehyd	8,296		Glycerinaldehyd	0,245
	Pyruvaldehyd	16,939		Pyruvaldehyd	2,461
	Milchsäure	17,407		Milchsäure	59,959

Tab. 8.4-2: Analysendaten der Umsetzung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 260 °C, 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$ in Reaktor 1.

Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}	Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}
1,5	Fructose	53,744	3,3	Fructose	48,495
	Glucose	0,115		Glucose	1,204
	Dihydroxyaceton	0,000		Dihydroxyaceton	1,365
	Glycerinaldehyd	0,000		Glycerinaldehyd	0,904
	Pyruvaldehyd	0,000		Pyruvaldehyd	1,040
	Milchsäure	0,000		Milchsäure	0,144
	HMF	0,000		HMF	0,000
1,7	Fructose	53,552	4,4	Fructose	43,640
	Glucose	0,176		Glucose	2,147
	Dihydroxyaceton	0,000		Dihydroxyaceton	3,068
	Glycerinaldehyd	0,000		Glycerinaldehyd	1,293
	Pyruvaldehyd	0,000		Pyruvaldehyd	2,024
	Milchsäure	0,000		Milchsäure	0,522
	HMF	0,000		HMF	0,000
1,9	Fructose	53,336	8,8	Fructose	31,295
	Glucose	0,286		Glucose	3,937
	Dihydroxyaceton	0,000		Dihydroxyaceton	7,642
	Glycerinaldehyd	0,261		Glycerinaldehyd	1,805
	Pyruvaldehyd	0,000		Pyruvaldehyd	4,618
	Milchsäure	0,000		Milchsäure	2,442
	HMF	0,000		HMF	0,521
2,2	Fructose	52,393	13,3	Fructose	25,604
	Glucose	0,420		Glucose	4,327
	Dihydroxyaceton	0,317		Dihydroxyaceton	9,749
	Glycerinaldehyd	0,383		Glycerinaldehyd	1,986
	Pyruvaldehyd	0,311		Pyruvaldehyd	5,826
	Milchsäure	0,000		Milchsäure	4,218
	HMF	0,000		HMF	1,004
2,7	Fructose	51,368	26,5	Fructose	17,260
	Glucose	0,666		Glucose	4,078
	Dihydroxyaceton	0,594		Dihydroxyaceton	10,954
	Glycerinaldehyd	0,574		Glycerinaldehyd	3,330
	Pyruvaldehyd	0,529		Pyruvaldehyd	7,917
	Milchsäure	0,044		Milchsäure	9,192
	HMF	0,000		HMF	2,436

Tab. 8.4-3: Analysendaten der Umsetzung von Fructose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 260°C , 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1})$ in Reaktor 4.

Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}	Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}
15	Fructose	18,988	46	Fructose	5,795
	Glucose	4,453		Glucose	2,408
	Dihydroxyaceton	10,819		Dihydroxyaceton	7,619
	Glycerinaldehyd	3,165		Glycerinaldehyd	2,627
	Pyrualdehyd	7,403		Pyrualdehyd	6,633
	Milchsäure	7,863		Milchsäure	18,155
	HMF	1,958		HMF	5,744
23	Fructose	14,298	55	Fructose	4,218
	Glucose	4,070		Glucose	1,955
	Dihydroxyaceton	10,617		Dihydroxyaceton	6,579
	Glycerinaldehyd	3,189		Glycerinaldehyd	2,457
	Pyrualdehyd	7,750		Pyrualdehyd	6,160
	Milchsäure	11,204		Milchsäure	20,345
	HMF	3,195		HMF	6,398
28	Fructose	10,981	59	Fructose	2,745
	Glucose	3,455		Glucose	1,224
	Dihydroxyaceton	9,533		Dihydroxyaceton	5,513
	Glycerinaldehyd	2,894		Glycerinaldehyd	2,448
	Pyrualdehyd	7,236		Pyrualdehyd	6,194
	Milchsäure	12,322		Milchsäure	23,885
	HMF	3,498		HMF	7,168
35	Fructose	9,252	92	Fructose	1,318
	Glucose	3,266		Glucose	0,911
	Dihydroxyaceton	9,488		Dihydroxyaceton	3,966
	Glycerinaldehyd	3,021		Glycerinaldehyd	2,284
	Pyrualdehyd	7,617		Pyrualdehyd	5,843
	Milchsäure	15,834		Milchsäure	28,601
	HMF	4,934		HMF	8,370
39	Fructose	7,441	138	Fructose	0,421
	Glucose	2,859		Glucose	0,370
	Dihydroxyaceton	8,646		Dihydroxyaceton	4,771
	Glycerinaldehyd	2,855		Glycerinaldehyd	1,945
	Pyrualdehyd	7,254		Pyrualdehyd	4,931
	Milchsäure	17,279		Milchsäure	30,289
	HMF	5,349		HMF	7,743

Tab. 8.4-4: Analysendaten der Umsetzung von Glucose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 260°C , 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$ in Reaktor 1.

Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}	Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}
1,5	Glucose	52,802	3,3	Glucose	47,442
	Fructose	0,000		Fructose	3,636
	Dihydroxyaceton	0,058		Dihydroxyaceton	0,128
	Glycerinaldehyd	0,000		Glycerinaldehyd	0,077
	Pyruvaldehyd	0,000		Pyruvaldehyd	0,317
	Milchsäure	0,000		Milchsäure	0,000
	HMF	0,000		HMF	0,000
1,7	Glucose	52,685	4,4	Glucose	42,160
	Fructose	0,139		Fructose	8,193
	Dihydroxyaceton	0,059		Dihydroxyaceton	0,373
	Glycerinaldehyd	0,000		Glycerinaldehyd	0,212
	Pyruvaldehyd	0,000		Pyruvaldehyd	0,918
	Milchsäure	0,000		Milchsäure	0,000
	HMF	0,000		HMF	0,061
1,9	Glucose	52,231	8,8	Glucose	25,922
	Fructose	0,433		Fructose	16,918
	Dihydroxyaceton	0,052		Dihydroxyaceton	2,527
	Glycerinaldehyd	0,000		Glycerinaldehyd	0,923
	Pyruvaldehyd	0,000		Pyruvaldehyd	3,664
	Milchsäure	0,000		Milchsäure	0,823
	HMF	0,000		HMF	0,343
2,2	Glucose	51,676	13,3	Glucose	18,623
	Fructose	0,816		Fructose	18,450
	Dihydroxyaceton	0,061		Dihydroxyaceton	4,573
	Glycerinaldehyd	0,000		Glycerinaldehyd	1,395
	Pyruvaldehyd	0,050		Pyruvaldehyd	5,821
	Milchsäure	0,000		Milchsäure	2,291
	HMF	0,000		HMF	0,660
2,7	Glucose	50,481	26,5	Glucose	10,008
	Fructose	1,721		Fructose	16,297
	Dihydroxyaceton	0,072		Dihydroxyaceton	7,544
	Glycerinaldehyd	0,031		Glycerinaldehyd	1,960
	Pyruvaldehyd	0,103		Pyruvaldehyd	7,915
	Milchsäure	0,000		Milchsäure	6,035
	HMF	0,000		HMF	1,840

Tab. 8.4-5: Analysendaten der Umsetzung von Glucose ($c_0 = 55,5 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 260°C , 25 MPa und $c(\text{ZnSO}_4) = 400 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$ in Reaktor 4.

Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}	Verweilzeit / s	Substanz	c / mmol L^{-1}
15	Glucose	13,199	46	Glucose	3,855
	Fructose	17,850		Fructose	7,501
	Dihydroxyaceton	6,565		Dihydroxyaceton	7,361
	Glycerinaldehyd	1,601		Glycerinaldehyd	2,915
	Pyruvaldehyd	6,611		Pyruvaldehyd	7,928
	Milchsäure	4,268		Milchsäure	14,300
	HMF	1,235		HMF	5,357
23	Glucose	8,392	55	Glucose	2,758
	Fructose	14,761		Fructose	5,153
	Dihydroxyaceton	7,930		Dihydroxyaceton	6,147
	Glycerinaldehyd	1,797		Glycerinaldehyd	2,601
	Pyruvaldehyd	7,639		Pyruvaldehyd	7,274
	Milchsäure	7,448		Milchsäure	15,332
	HMF	2,420		HMF	5,621
28	Glucose	7,086	59	Glucose	2,067
	Fructose	13,202		Fructose	3,633
	Dihydroxyaceton	8,131		Dihydroxyaceton	5,532
	Glycerinaldehyd	1,757		Glycerinaldehyd	2,601
	Pyruvaldehyd	7,667		Pyruvaldehyd	7,511
	Milchsäure	8,964		Milchsäure	18,913
	HMF	3,066		HMF	7,065
35	Glucose	5,145	92	Glucose	1,132
	Fructose	10,187		Fructose	1,721
	Dihydroxyaceton	8,106		Dihydroxyaceton	4,077
	Glycerinaldehyd	3,094		Glycerinaldehyd	2,417
	Pyruvaldehyd	8,008		Pyruvaldehyd	7,022
	Milchsäure	11,733		Milchsäure	22,529
	HMF	4,181		HMF	7,964
39	Glucose	4,609	138	Glucose	0,460
	Fructose	8,774		Fructose	0,320
	Dihydroxyaceton	7,694		Dihydroxyaceton	2,836
	Glycerinaldehyd	3,004		Glycerinaldehyd	1,925
	Pyruvaldehyd	8,047		Pyruvaldehyd	5,826
	Milchsäure	13,308		Milchsäure	26,042
	HMF	4,780		HMF	6,767

Dynafit-Script-File

Simulation Dihydroxyaceton, Modell A-1

[task]	“Angaben über die zu lösende Aufgabe”
<pre> data = progress task = fit model = 1 ? </pre>	
[mechanism]	“Schematische Darstellung des Reaktionsmechanismus und Benennung der Geschwindigkeitskonstanten”
<pre> DA <==> GLY : k1 k-1 GLY ---> PYR : k2 DA ---> PYR : k3 PYR ---> MS : k4 </pre>	
[constants]	“Eingabe von Startwerten der Geschwindigkeitskonstanten”
<pre> k1 = 0.1 ?, k-1 = 0.1 ?, k2 = 0.1 ?, k3 = 0.1 ?, k4 = 0.1 ?, </pre>	
[concentrations]	“Anfangskonzentration des Edukts”
<pre> DA = 111 </pre>	
[progress]	“Angabe über Verzeichnis der experimentellen Daten und Normierung auf die Dimension des Edukts”
<pre> directory ./examples/dihydroxy260literaturohneNP/data extension txt file DA response DA = 1 file GLY response GLY = 1 file PYR response PYR = 1 file MS response MS = 1 </pre>	
[output]	“Angabe des Verzeichnisses in welchem die Ergebnisse abgelegt werden sollen”
<pre> directory ./examples/dihydroxy260literaturohneNP/output </pre>	
[settings]	“Möglichkeit der Änderung von Einstellungen für die Modellierung”
<pre> <Filter> SetSigZero = No TMax = 240 <Simulate> Interpolate = Yes Increment = 1 </pre>	
[end]	

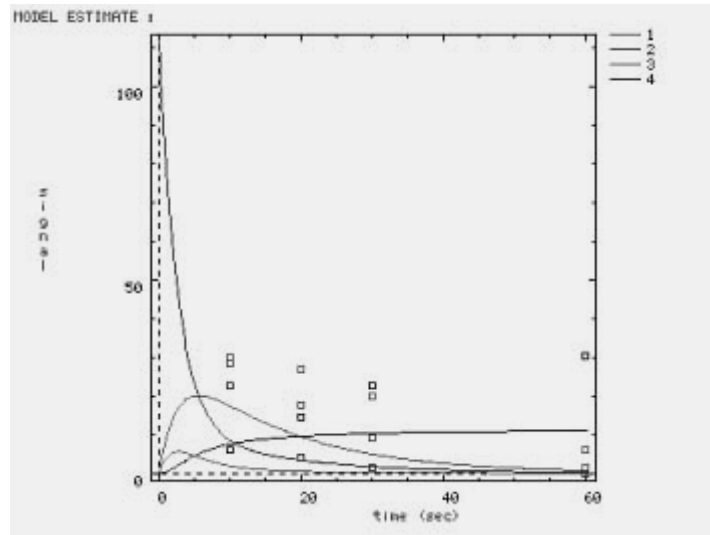
Nach Durchführung der Modellierung werden durch Öffnen der index.htm – Files die Ergebnisse präsentiert.

Unter „Input - Model“ erhält man eine Darstellung des Reaktionsmechanismus und des daraus resultierenden Differentialgleichungssystems das der Modellierung zugrunde liegt.

DIFERENTIAL EQUATIONS

$$\begin{aligned}
 d[\text{DA}]/dt &= -k_1[\text{DA}] + k_{-1}[\text{GLY}] - k_3[\text{DA}] \\
 d[\text{GLY}]/dt &= +k_1[\text{DA}] - k_{-1}[\text{GLY}] - k_2[\text{GLY}] \\
 d[\text{PYR}]/dt &= +k_2[\text{GLY}] + k_3[\text{DA}] - k_4[\text{PYR}] \\
 d[\text{MS}]/dt &= +k_4[\text{PYR}]
 \end{aligned}$$

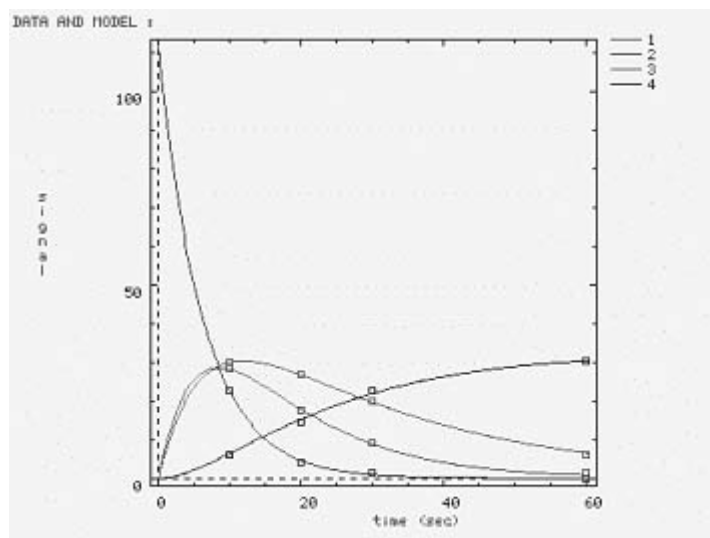
”Input - Estimate” zeigt die Lösung des DGL-Systems mit den vorher angegebenen Startwerten:



Unter ”Output - Parameters & standard errors“ kann man die ermittelten Werte der Geschwindigkeitskonstanten mit Fehlerangaben finden.

Parameter	Initial	Fitted	Error	%Error
k1	0.1	0.01367	0.0038	28
k-1	0.1	0.02988	0.017	59
k2	0.1	1e-007	0.012	1.2e+007
k3	0.1	0.02477	0.0034	14
k4	0.1	0.04528	0.0053	12

”Plots – Data & Model“ liefert die graphische Darstellung der berechneten und experimentellen Daten:



Falls mehrere Modelle zur Diskriminierung eingegeben wurden, so können unter "Model discrimination analysis – Results" Angaben über Anzahl der Datenpunkte, Anzahl der Parameter und Fehlerquadratsummen sowie die Bewertung der Modelle betrachtet werden.

	n	p	squares	status	comment
A	16	5	45.3282	reject	poor fit
B	16	6	4.4528	reject	poor fit
C	16	7	4.33096	reject	poor fit
D	16	8	0.170776	accept	best fit

Differentialgleichungssysteme der Modelle und Werte der Geschwindigkeitskonstanten

Modell DA-A-1

$$\begin{aligned} d[DA]/dt &= -k_1[DA] + k_{-1}[GLY] - k_3[DA] \\ d[GLY]/dt &= +k_1[DA] - k_{-1}[GLY] - k_2[GLY] \\ d[PYR]/dt &= +k_2[GLY] + k_3[DA] - k_4[PYR] \\ d[MS]/dt &= +k_4[PYR] \end{aligned}$$

Parameter	Startwert	Gefittet	abs. Fehler	rel. Fehler / %
k1	0.1	0.01367	0.00384	28.1
k-1	0.1	0.02988	0.01749	58.5
k2	0.1	1e-007	0.01176	1.176e+007
k3	0.1	0.02477	0.00341	13.8
k4	0.1	0.04528	0.00531	11.7

Modell DA-A-2

$$\begin{aligned} d[DA]/dt &= -k_1[DA] + k_{-1}[GLY] - k_3[DA] - k_5[DA] \\ d[GLY]/dt &= +k_1[DA] - k_{-1}[GLY] - k_2[GLY] - k_6[GLY] \\ d[PYR]/dt &= +k_2[GLY] + k_3[DA] - k_4[PYR] - k_7[PYR] \\ d[MS]/dt &= +k_4[PYR] - k_8[MS] \\ d[NP]/dt &= +k_5[DA] + k_6[GLY] + k_7[PYR] + k_8[MS] \end{aligned}$$

Parameter	Startwert	Gefittet	abs. Fehler	rel. Fehler / %
k1	0.1	0.02913	0.00404	13.9
k-1	0.1	0.07409	0.02265	30.6
k2	0.1	0.07979	0.03341	41.9
k3	0.1	0.01226	0.00314	25.6
k4	0.1	0.05861	0.00257	4.4
k5	0.1	0.00754	0.00300	39.8
k6	0.1	0.04503	0.03382	75.1
k7	0.1	1e-007	0.00773	7.732e+006
k8	0.1	0.001299	0.00057	44.3

8.5 Herleitung der mathematischen Ausdrücke der Integralen Selektivität

Aus dem Reaktionsmodell lässt sich das Differentialgleichungssystem aufstellen. Dieses lässt sich mit der Mathematiksoftware Mathematica analytisch lösen und daraus die differentielle Selektivität berechnen. Die integrale Selektivität ist aus der differentiellen Selektivität zu berechnen. Die aus der Parameteranpassung gewonnenen k -Werte werden in diesen Ausdruck eingesetzt und grafisch ausgegeben. Im Folgenden sind Teile der Mathematica-Script-Files beider Simulationen dargestellt.

Mathematica Script-File für Modell 1 (Auszug)

```
sol=DSolve[
  {A'[t]==-k1*A[t],
   B'[t]==k1*A[t]-k2*B[t],
   P'[t]==k2*B[t]-k3*P[t],
   X'[t]==k3*P[t],
   A[0]==Ao,B[0]==0,P[0]==0,X[0]==0},
  {A[t],B[t],P[t],X[t]},t]
```

(Lösung)

$$A = A_0 e^{-k_1 t}$$

$$B = -\frac{A_0 e^{-k_1 t - k_2 t} (-e^{k_1 t} + e^{k_2 t})}{k_1 - k_2} k_1$$

$$P = \frac{A_0 e^{-k_1 t - k_2 t - k_3 t} k_1 k_2 (e^{k_1 t + k_2 t} k_1 - e^{k_1 t + k_3 t} k_1 - e^{k_1 t + k_2 t} k_2 + e^{k_2 t + k_3 t} k_2 + e^{k_1 t + k_3 t} k_3 - e^{k_2 t + k_3 t} k_3)}{(k_1 - k_2) (k_1 - k_3) (k_2 - k_3)}$$

$$S_d = (k_2 * B - k_3 * P) / (k_1 * A)$$

$$iS = 1/U_e * \text{Integrate}[S_d, \{U, 0, U_e\}]$$

Mathematica Script-File für Modell 2 (Auszug)

```
sol=DSolve[
  {A'[t]==-k1*A[t],
   B'[t]==k1*A[t]-k2*B[t]+k3*P[t]-k4*B[t],
   P'[t]==k2*B[t]-k3*P[t],
   X'[t]==k4*B[t],
   A[0]==Ao,B[0]==0,P[0]==0,X[0]==0},
  {A[t],B[t],P[t],X[t]},t]
```

(Lösung)

$$A = \frac{A_0 e^{-k_1 t} \left(2 k_1 - k_2 - k_3 - k_4 + \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} \right) \left(-2 k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} \right)}{4 (-k_1^2 + k_1 k_2 + k_1 k_3 + k_1 k_4 - k_3 k_4)}$$

[illegible]

P =

$$\begin{aligned}
 & \left(2 A_0 e^{-k_1 t} \left(2 k_1 k_2^3 k_3 k_4 - e^{k_1 t, \frac{1}{2} \left(-k_2 - k_3 - k_4 - \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} \right) t} k_1 k_2^3 k_3 k_4 - e^{k_1 t, \frac{1}{2} \left(-k_2 - k_3 - k_4 + \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} \right) t} k_1 k_2^3 k_3 k_4 + \right. \right. \\
 & 4 k_1 k_2^2 k_3^2 k_4 - 2 e^{k_1 t, \frac{1}{2} \left(-k_2 - k_3 - k_4 - \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} \right) t} k_1 k_2^2 k_3^2 k_4 - 2 e^{k_1 t, \frac{1}{2} \left(-k_2 - k_3 - k_4 + \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} \right) t} k_1 k_2^2 k_3^2 k_4 + \\
 & 2 k_1 k_2 k_3^3 k_4 - e^{k_1 t, \frac{1}{2} \left(-k_2 - k_3 - k_4 - \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} \right) t} k_1 k_2 k_3^3 k_4 - e^{k_1 t, \frac{1}{2} \left(-k_2 - k_3 - k_4 + \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} \right) t} k_1 k_2 k_3^3 k_4 + \\
 & 4 k_1 k_2^2 k_3 k_4^2 - 2 e^{k_1 t, \frac{1}{2} \left(-k_2 - k_3 - k_4 - \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} \right) t} k_1 k_2^2 k_3 k_4^2 - 2 e^{k_1 t, \frac{1}{2} \left(-k_2 - k_3 - k_4 + \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} \right) t} k_1 k_2^2 k_3 k_4^2 - \\
 & 4 k_1 k_2 k_3^2 k_4^2 + 2 e^{k_1 t, \frac{1}{2} \left(-k_2 - k_3 - k_4 - \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} \right) t} k_1 k_2 k_3^2 k_4^2 + 2 e^{k_1 t, \frac{1}{2} \left(-k_2 - k_3 - k_4 + \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} \right) t} k_1 k_2 k_3^2 k_4^2 + \\
 & 2 k_1 k_2 k_3 k_4^3 - e^{k_1 t, \frac{1}{2} \left(-k_2 - k_3 - k_4 - \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} \right) t} k_1 k_2 k_3 k_4^3 - e^{k_1 t, \frac{1}{2} \left(-k_2 - k_3 - k_4 + \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} \right) t} k_1 k_2 k_3 k_4^3 - \\
 & 2 e^{k_1 t, \frac{1}{2} \left(-k_2 - k_3 - k_4 - \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} \right) t} k_1^2 k_2 k_3 k_4 \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} + \\
 & 2 e^{k_1 t, \frac{1}{2} \left(-k_2 - k_3 - k_4 + \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} \right) t} k_1^2 k_2 k_3 k_4 \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} + \\
 & e^{k_1 t, \frac{1}{2} \left(-k_2 - k_3 - k_4 - \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} \right) t} k_1 k_2^2 k_3 k_4 \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} - \\
 & e^{k_1 t, \frac{1}{2} \left(-k_2 - k_3 - k_4 + \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} \right) t} k_1 k_2^2 k_3 k_4 \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} + \\
 & e^{k_1 t, \frac{1}{2} \left(-k_2 - k_3 - k_4 - \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} \right) t} k_1 k_2 k_3^2 k_4 \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} - \\
 & e^{k_1 t, \frac{1}{2} \left(-k_2 - k_3 - k_4 + \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} \right) t} k_1 k_2 k_3^2 k_4 \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} + \\
 & e^{k_1 t, \frac{1}{2} \left(-k_2 - k_3 - k_4 - \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} \right) t} k_1 k_2 k_3 k_4^2 \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} - \\
 & e^{k_1 t, \frac{1}{2} \left(-k_2 - k_3 - k_4 + \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} \right) t} k_1 k_2 k_3 k_4^2 \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} \Big) \Big) / \\
 & \left(\left(k_1 k_2^2 - k_2^3 + 2 k_1 k_2 k_3 - 3 k_2^2 k_3 + k_1 k_3^2 - 3 k_2 k_3^2 - k_3^3 + 2 k_1 k_2 k_4 - 3 k_2^2 k_4 - 2 k_1 k_3 k_4 - 2 k_2 k_3 k_4 + k_3^2 k_4 + k_1 k_4^2 - 3 k_2 k_4^2 + \right. \right. \\
 & k_3 k_4^2 - k_4^3 - k_1 k_2 \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} + k_2^2 \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} - k_1 k_3 \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} + \\
 & 2 k_2 k_3 \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} + k_3^2 \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} - k_1 k_4 \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} + \\
 & 2 k_2 k_4 \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} + k_4^2 \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} \Big) \\
 & \left(-k_1 k_2^2 + k_2^3 - 2 k_1 k_2 k_3 + 3 k_2^2 k_3 - k_1 k_3^2 + 3 k_2 k_3^2 + k_3^3 - 2 k_1 k_2 k_4 + 3 k_2^2 k_4 + 2 k_1 k_3 k_4 + 2 k_2 k_3 k_4 - k_3^2 k_4 - k_1 k_4^2 + \right. \\
 & 3 k_2 k_4^2 - k_3 k_4^2 + k_4^3 - k_1 k_2 \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} + k_2^2 \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} - k_1 k_3 \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} + \\
 & 2 k_2 k_3 \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} + k_3^2 \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} - k_1 k_4 \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} + \\
 & 2 k_2 k_4 \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} + k_4^2 \sqrt{-4 k_3 k_4 + (k_2 + k_3 + k_4)^2} \Big) \Big)
 \end{aligned}$$

$$S_d = (k_2 * B - k_3 * P) / (k_1 * A)$$

$$iS = 1/U_e * \text{Integrate}[S_d, \{U, 0, U_e\}]$$

Markus Bicker
Sandstraße 5

CH-3930 Visp

m.bicker@gmx.de

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Promotion selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, den 07. April 2005

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Markus Bicker', with a long horizontal stroke extending to the right.

Dipl.-Ing. Markus Bicker

Markus Bicker
Sandstraße 5

CH-3930 Visp

m.bicker@gmx.de

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, den 07. April 2005

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Markus Bicker', with a long horizontal stroke extending to the right.

Dipl.-Ing. Markus Bicker

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Markus Bicker
Anschrift	Sandstraße 5 CH-3930 Visp
Geburtsdatum	05.03.1975
Geburtsort	Frankfurt a. M. / Höchst
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig
e-mail	m.bicker@gmx.de

Schulausbildung

1981 - 1985	Grundschule, Liederbach a. Ts.
1985 - 1991	Leibniz-Gymnasium, Frankfurt a. M. / Höchst
1991 - 1994	Friedrich-Dessauer-Gymnasium, Frankfurt a. M. / Höchst Abschluss: Abitur, Note: „gut“

Zivildienst

10/1994 - 12/1995	Bodelschwingh-Schule, Hofheim a. Ts. Betreuung von geistig behinderten und praktisch bildbaren Kindern
-------------------	--

Studium

04/1996 - 02/2002	Studium der Chemie, Hauptfach Chemische Technologie Diplomarbeit „Dehydratisierung von D-Fructose in nah- und überkritischen organischen Lösungsmitteln“ Abschluss: Dipl.-Ing., Note: 1,8
03/2002 - 04/2005	Promotion am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt „Stoffliche Nutzung von Biomasse mit Hilfe überkritischer Fluide - 5-Hydroxymethylfurfural und Milchsäure -“

Darmstadt, den 07. April 2005



Dipl.-Ing. Markus Bicker

